

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application of:
HIROHIDE ENAMI et al
Ser. No.: 10/055,169
Filed: 10/26/01

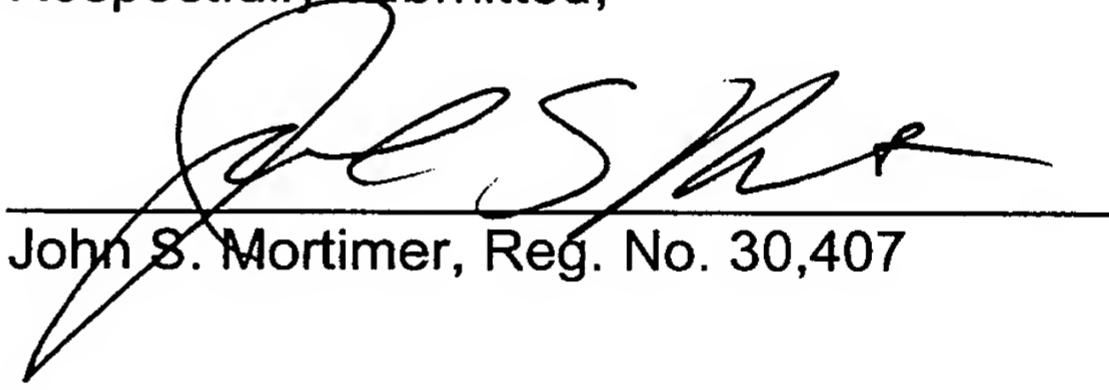
) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPO-
SITION FOR A POWDER FOR SLUSH
MOLDING AND SKIN FORMED
THEREFROM
)
)

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231
Sir:

Enclosed herewith are certified copies of Japanese Priority Application Nos. 2000-331886, 2001-051764 and 2001-192147, along with English translations thereof, to be filed with the above-identified application.

Respectfully submitted,


John S. Mortimer, Reg. No. 30,407

WOOD, PHILLIPS, VANSANTEN,
CLARK & MORTIMER
500 W. Madison St., Suite 3800
Chicago, IL 60661
(312) 876-1800

Date: March 11, 2002

37 CFR 1.8
CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner of Patents, Washington, D.C. 20231 on 3-11-02.

T. Crane
Signature

T. Crane
Typed or Printed Name of Person Signing



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 6月26日

出願番号

Application Number:

特願2001-192147

出願人

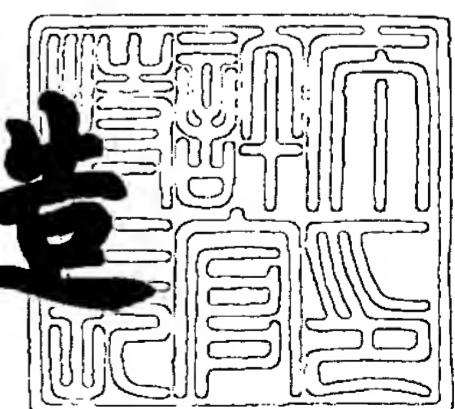
Applicant(s):

三ツ星ベルト株式会社

2001年11月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3097996

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTA02726

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/12

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

【氏名】 榎並 博秀

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

【氏名】 小野 健郎

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

【氏名】 久保本 謙二

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

【氏名】 戸田 善博

【特許出願人】

【識別番号】 000006068

【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号

【氏名又は名称】 三ツ星ベルト株式会社

【代表者】 西河 紀男

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-331886

【出願日】 平成12年10月31日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 51764

【出願日】 平成13年 2月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010412

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物およびこれを用いた表皮体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、

(1) ポリプロピレン樹脂100質量部に対し、

(2) ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBから構成され、重合体ブロックBの水素添加率が90%以上であり、かつビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合が5質量%を超え25質量%未満であり、そして水素添加前の重合体ブロックBの1,2結合量の平均が62モル%以上である水素添加ブロック共重合体20~500質量部を少なくとも配合し、

得られた組成物のメルトフローレート(MFR)がJIS K7210に準じて温度230°C、荷重2.16kgfの条件下で測定したところ、10g/10分以上であることを特徴とするスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 請求項1記載の組成物に、(4)スチレンの共重合体中に占める割合が14質量%を超え50質量%未満であり、水素添加率が90%以上であるスチレンと共にジエンのブロックもしくはランダム共重合体を20~200質量部配合したスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の組成物に、(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムを水素添加ブロック共重合体100質量部に対して5~250質量部配合したスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、少なくとも

(1) ポリプロピレン樹脂100質量部に対し、

(5) 水素添加率が90%以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が

5質量%を超える14質量%未満であり、かつ共役ジエンの1, 2又は3, 4結合量の平均が60モル%以上であるスチレンと共役ジエンのランダム共重合体が20~300質量部

(4) スチレンの共重合体中に占める割合が14質量%を超える50質量%未満であり、水素添加率が90%以上であるスチレンと共役ジエンのブロックもしくはランダム共重合体を20~200質量部、

配合したことを特徴とするスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 請求項4記載の組成物に、(3) エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムを水素添加ブロック共重合体100質量部に対して5~250質量部配合したスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 (1) ポリプロピレン樹脂は、示差熱量計にて昇温速度5°C/分で測定される融点が120~145°Cのプロピレン・ α -オレフィン共重合体である請求項1~5の何れかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】 有機過酸化物をポリプロピレン樹脂100質量部に対して0.02~5.0質量部配合した請求項1~6の何れかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項8】 プロセスオイルを添加した請求項1~7の何れかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項9】 請求項1~8の何れかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を常温もしくは冷凍粉碎し、最大1.00mmの篩を通過した粒径を有するものであるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物。

【請求項10】 請求項1~8の何れかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を水中ホットカットし、球換算平均粒径が1.00mm以下であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物。

【請求項11】 請求項9もしくは10に記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物を用いてスラッシュ成形により得られた表皮体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物およびこれを用いた表皮体に係り、詳しくはポリプロピレン樹脂と相溶性の良好な水素添加ブロック共重合体を含み、溶融性があつてシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、および透明性が高く、物性値が高く、折り曲げ白化することなく、柔軟性に優れる表皮体に関する。

【0002】

【従来の技術】

軟質の粉末材料を用いた粉末成形法として、軟質塩化ビニル樹脂粉末を用いた粉末スラッシュ成形法がインストルメントパネル、コンソールボックス、ドアトリム等の自動車内装品の表皮に広く採用されている。これはソフトな感触であり、皮シボやステッチを設けることができ、また設計自由度が大きいこと等の意匠性が良好なことによる。

【0003】

この成形方法は、他の成形方法である射出成形や圧縮成形と異なり、賦形圧力をかけないので、成形時には粉末材料を複雑な形状の金型に均一付着させるためには粉体流動性に優れることが必要であり、金型に付着した粉体が溶融して無加圧下でも流動して皮膜を形成するために、溶融粘度が低いことも条件になっている。更に、金型を冷却して成形された表皮を金型より容易に離型できることも必要であった。

【0004】

これを改善した一つの方法として、特開平7-82433号公報には、ポリプロピレン樹脂と特定のスチレン系熱可塑性エラストマーとを質量比70/30～30/70の割合で混合したものを粉碎して用いることが提案されている。

ここでは、スチレン系熱可塑性エラストマーがスチレン含量20質量%以下のスチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン含量20質量%以下のスチレン・エチレンプロピレン・スチレンブロック共重合体、そしてスチレン含量20質量%以下の水素添加スチレンブタジエンゴムから選ばれたものであり、ポリプロピレン樹脂との相溶性が良好で粉末成形に適した組成物にな

っている。

【0005】

また、スラッシュ成形に用いる熱可塑性エラストマー組成物としては、エチレン・ α -オレフィン系共重合体、ポリオレフィン樹脂、および共役ジエン重合体またはビニル芳香族化合物単位含有量が25質量%以下である共役ジエン-ビニル芳香族化合物ランダム共重合体が水添され、かつ水添率が70%以上である水添ジエン系重合体を使用することが、特開平10-30036号公報に記載されている。

【0006】

更には、ポリプロピレン樹脂と水素添加スチレンブタジエンランダム共重合体ゴムに、エチレン・エチレンブチレン・エチレンブロック共重合体、エチレン・オクテン共重合体から選ばれる熱可塑性エラストマーを混合し粉碎したスラッシュ成形に用いる熱可塑性エラストマー組成物も、特許第2973353号に記載されている。

【0007】

上記スチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体において、水素添加前のブタジエン単量体単位を主体とするブロックの1, 2結合量の平均が62モル%以上の範囲にある水素添加ブロック共重合体を用いた例は記載されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ポリプロピレン樹脂と相溶性の悪いエラストマー、例えばエチレン・プロピレンゴム(EPR)、エチレンオクテン共重合体(EOR)、スチレン含量25%以上のスチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレンプロピレン・スチレンブロック共重合体、水素添加スチレンブタジエンゴム等を配合すると、ポリプロピレン樹脂にエラストマー成分が均一に微分散しないために、成形性が悪くて物性が低くなり、折り曲げ時に白化するといった問題が発生した。また、温度変化による物性の変化が大きい欠点があり、衝突安全装置であるエアバッグ収納蓋の表皮に適用できないこともあった。

【0009】

本発明はこのような問題点を改善するものであり、ポリプロピレン樹脂と相溶性の良好な水素添加ブロック共重合体を用いることで、溶融性があつてシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、および透明性が高く、物性値が高く、折り曲げ白化することなく、柔軟性に優れる表皮体を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

即ち、本願の請求項1記載の発明では、スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、

- (1) ポリプロピレン樹脂100質量部に対し、
- (2) ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBから構成され、重合体ブロックBの水素添加率が90%以上であり、かつビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合が5質量%を超え25質量%未満であり、そして水素添加前の重合体ブロックBの1, 2結合量の平均が62モル%以上である水素添加ブロック共重合体20~500質量部を少なくとも配合し、

得られた組成物のメルトフローレート(MFR)がJIS K7210に準じて温度230°C、荷重2.16kgfの条件下で測定したところ、10g/10分以上であつて、スラッシュ成形に適する熱可塑性エラストマー組成物にある。

【0011】

本願の請求項2記載の発明では、請求項1記載の組成物に、(4)スチレンの共重合体中に占める割合が14質量%を超え50質量%未満であり、水素添加率が90%以上であるスチレンと共にジエンのブロックもしくはランダム共重合体を20~200質量部配合したスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にあり、(1)ポリプロピレン樹脂と、(2)これと相溶性良好で微分散する水素添加ブロック共重合体、そして(4)相溶性が劣る水素添加ブロックもしくはラ

ンダム共重合体を用いることにより、溶融性良好でシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物になる。

【0012】

本願の請求項3記載の発明では、請求項1又は2記載の組成物に(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムを水素添加ブロック共重合体100質量部に対して5~250質量部配合したスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にあり、請求項1または2記載の組成物よりMFRが大きく、粉末成形性が良好になる。

【0013】

本願の請求項4記載の発明では、スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、少なくとも

(1) ポリプロピレン樹脂100質量部に対し、
 (5) 水素添加率が90%以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が5質量%を超え14質量%未満であり、かつ共役ジエンの1, 2又は3, 4結合量の平均が60モル%以上であるスチレンと共にジエンのランダム共重合体が20~300質量部

(4) スチレンの共重合体中に占める割合が14質量%を超え50質量%未満であり、水素添加率が90%以上であるスチレンと共にジエンのブロックもしくはランダム共重合体を20~200質量部、

配合したスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にあり、溶融性良好でシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物になる。

【0014】

本願の請求項5記載の発明では、請求項4記載の組成物に、(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムを水素添加ブロック共重合体100質量部に対して5~250質量部配合したスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にある。

【0015】

本願の請求項6記載の発明では、(1)ポリプロピレン樹脂として示差熱量計にて昇温速度5°C/分で測定される融点が120~145°Cのプロピレン・

α -オレフィン共重合体であり、低融点で溶融性が良くてシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物になる。

【0016】

本願の請求項7記載の発明では、上記請求項1～6の何れかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物に有機過酸化物をポリプロピレン樹脂100質量部に対して0.02～5.0質量部配合したものであり、請求項1～6の何れかに記載の組成物よりMFRが大きく、粉末成形の成形性が良好になる。

【0017】

本願の請求項8記載の発明では、上記請求項1～7のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にプロセスオイルを添加したものであり、請求項1～7の何れかに記載の組成物よりMFR値がさらに大きくなり、粉末成形において成形性が良好になる。

【0018】

本願の請求項9記載の発明では、上記請求項1～8のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を常温もしくは冷凍粉碎し、最大1.00mmの篩を通過した粒径を有するものであるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物にあり、スラッシュ成形においてもピンホールのない粉末成形体を得ることができる。

【0019】

本願の請求項10記載の発明では、上記請求項1～8のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を水中ホットカットし、球換算平均粒径が1.00mm以下であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物にあり、ピンホールのない粉末成形体を得ることができる。

【0020】

本願の請求項11記載の発明では、上記請求項9もしくは10に記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物を用いてスラッシュ成形して得られた表皮体あり、この表皮体は透明性が高く、引張伸び、引張強度等の物性値が高く、柔軟性があり、折り曲げ白化することなく、溶融性および成形性に優れ、インストルメントパネル、コンソールボックス、ドアーティム等の自動車内装品の表皮

として使用することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する（1）ポリプロピレン樹脂は、ポリプロピレンホモポリマー、 α -オレフィンとのブロックあるいはランダム共重合体のいずれでもよいが、特に α -オレフィンとしてエチレンを用いたブロックあるいはランダム共重合体が成形体の柔軟性の面からいって好ましい。また、圧力のかからない粉末スラッシュ成形に用いるためには、ポリプロピレン樹脂の溶融流動性の指数としてJIS K7210により 230°C 、荷重 2.16kgf の条件下で測定したMFRが $10\text{g}/10\text{分}$ 以上であることが必要であり、好ましくは $40\sim800\text{g}/10\text{分}$ である。

【0022】

上記ポリプロピレン樹脂に含まれるプロピレン・ α -オレフィン共重合体は、示差熱量計にて昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定される融点が $120\sim145^{\circ}\text{C}$ 以下であり、プロピレンと α -オレフィンとのブロックあるいはランダム共重合体のいずれでもよく、 α -オレフィンとしてエチレン、ブチレン、ペンテン、オクテンをあげられるが、特に価格面からいってエチレンが好ましい。このプロピレン・ α -オレフィン共重合体を使用すると、低融点で溶融性が良くてシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物になる。

【0023】

また、MFRが $10\text{g}/10\text{分}$ 未満の溶融流動性に欠けるポリプロピレン樹脂を使用する場合には、ポリプロピレン樹脂 100 質量部に対して有機過酸化物を $0.02\sim5.0$ 質量部配合し、 $120\sim250^{\circ}\text{C}$ の温度で混練してMFRを $100\sim800\text{g}/10\text{分}$ になるようにポリプロピレン樹脂の低分子量化を図ることができる。

【0024】

更に、（1）ポリプロピレン樹脂に有機過酸化物を添加して溶融混練した後に、本発明で使用する（2）水素添加ブロック共重合体を溶融混練することができる。水素添加ブロック共重合体と有機過酸化物を同時に溶融混練した場合、水素

添加ブロック共重合体が低分子量化して成形シートの表面へ移行し、熱老化後に表面に粘着性や光沢が発生する。

【0025】

上記有機過酸化物としては、通常、ゴム、樹脂の架橋に使用されているジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアリルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2.5-ジメチル-2.5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキサン-3, 1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシーイソプロピル)ベンゼン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等があり、熱分解による1分間の半減期が150~250°Cのものが好ましい。

【0026】

有機過酸化物は120~250°Cの加熱下で混練する過程で、ポリプロピレン樹脂の主鎖を切断して分子量を低下させ、熱可塑性エラストマー組成物に高い溶融流動性をもたせる。有機過酸化物の添加量は熱可塑性エラストマー組成物中、0.02~5.0質量%であり、0.02質量%未満の場合にはポリプロピレン樹脂の主鎖を切断する分解能力が少なく、熱可塑性エラストマー組成物に高い溶融流動性を付与できなくなる。一方、5.0質量%を越えると、分解が過剰になり、粉体成形品の引張強度等の機械的特性が低下する。

【0027】

本発明で使用する(2)水素添加ブロック共重合体は、(1)ポリプロピレン樹脂との相溶性に優れており、ポリプロピレン樹脂に混練すると柔軟になり、折曲げや白化しにくいスラッシュ形用熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0028】

上記(2)水素添加ブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBから構成され、重合体ブロックBの水素添加率が90%以上であり、末端にある重合体ブロックの少なくとも1個が重合体ブロックBであり、好ましい構造としてはA-B、A-B-A-B、B-A-B-A-B、(B-A-B)_n-X(ここでnは2以上の

整数、Xはカップリング剤残基を示す)。

【0029】

また、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ターシャルブチルスチレン等のアルキルスチレン、パラメトキシスチレン、ビニルナフタレン等のうちから1種、または2種以上から選ばれ、中でもスチレンが好ましい。上記ビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合は5質量%を超える25質量%未満であり、柔軟性に富む表皮を得るために5~15質量%が適当である。

【0030】

そして、水素添加前のブタジエン単量体単位を主体とするブロックの1、2結合量の平均が62モル%以上であり、62モル%未満の場合には、シートを折り曲げたときに白化しやすくなる。このような(2)水素添加ブロック共重合体の代表的なものとして、国際公開番号WO00/15681に開示されており、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体(SEBS)である旭化成社製の商品「タフテックL-515」がある。

【0031】

(1)ポリプロピレン樹脂と(2)水素添加ブロック共重合体との混合量は、水素添加ブロック共重合体がポリプロピレン樹脂100質量部に対して20~50質量部であり、ポリプロピレン樹脂が多くなると、成形された表皮が硬くなり、一方少なくなると引張強度が低下する。

【0032】

また、本発明で使用する(2)水素添加ブロック共重合体は(1)ポリプロピレン樹脂と相溶性が非常に良好である。(1)ポリプロピレン樹脂中の(2)水素添加ブロック共重合体が粒子径15~20nmで微分散していることも透過型電子顕微鏡により確認されている。

【0033】

(1)ポリプロピレン樹脂と(2)水素添加ブロック共重合体を配合すると、(1)ポリプロピレン樹脂に(2)水素添加ブロック共重合体成分が均一に微分

散することで、成形性が良好になり、物性値が高く、柔軟でかつ折り曲げ時に白化することのないスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物や表皮体が得られる。

【0034】

(3) エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムは吸油能に優れたエラストマーであり、(2) 水素添加ブロック共重合体と同時に配合することにより、(1) ポリプロピレン樹脂の相溶性が良好になる。また、プロセスオイルと組成物中のオリゴマー成分を吸収する性質を有するもので、エチレン・ α -オレフィン共重合体と非結晶性のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体とから選択される少なくとも1種類である。好ましい α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン等の炭素原子数が3~10の α -オレフィンが挙げられる。特に、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレン・オクテン共重合体(EOR)が好ましい。

【0035】

尚、上記(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムは、本発明に使用する(2)水素添加ブロック共重合体に比べて(1)ポリプロピレン樹脂に対する相溶性が劣っており、ポリプロピレン樹脂に混練、添加すると、 μm 単位の大きさで分散するので、引張物性が低下する傾向にある。これに上記に示す吸油能に優れたエラストマーである(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体を添加した場合には、組成物中のオリゴマー成分とオイルを吸収してブリードをかなり阻止することができる。

【0036】

上記(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムの添加量は、(2)水素添加ブロック共重合体100質量部に対して5~250質量部である。5質量部未満になると、組成物中のオリゴマー成分とオイルを充分に吸収できなくなり、また250質量部を越えると、ポリプロピレン樹脂との分散が悪くなり、引張物性が低下する傾向にある。

【0037】

本発明で使用する(4)スチレンの共重合体中に占める割合が14質量%を超

え50質量%未満であり、水素添加率が90%以上であるスチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体は、(1)ポリプロピレン樹脂に対する相溶性が(2)水素添加ブロック共重合体より劣るために微分散せず海／海の相構造をとりやすいので、ポリプロピレン樹脂と単独でブレンドしたものはシート成形性が悪くパウダースラッシュ成形に適さない。

具体的には、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体(S E B S)では、例えば旭化成社製の「タフテックH1062、H1052」、シェル化学社製「クレイトンG1650」等があり、また水素添加スチレン・ブタジエンランダム共重合体(H-SBR)では、例えばJSR社製の「ダイナロン2324P」等を挙げることができる。

【0038】

また、請求項4で使用する(5)水素添加率が90%以上であり、スチレンの共重合体中に占める割合が5質量%を超え14質量%未満であり、かつ共役ジエンの1,2又は3,4結合量の平均が60モル%以上であるスチレンと共役ジエンのランダム共重合体は、水素添加ランダム共重合体と呼ばれるものであり、ポリプロピレン樹脂との相溶性に優れており、(2)水素添加ブロック共重合体と同様にポリプロピレン樹脂に混練すると柔軟になり、折曲げや白化しにくいスラッシュ形用熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0039】

また、上記スチレンのランダム共重合体中に占める割合は5質量%を超え14質量%未満であり、5質量%未満或いは14質量%以上の場合は(1)ポリプロピレン樹脂との相溶性が悪くなるため成形シートの柔軟性が低下しシートを折り曲げたときに白化しやすくなる。

【0040】

そして、共役ジエンの1,2又は3,4結合量の平均が60モル%以上必要であり、60モル%未満の場合には、相溶性の低下によりシートを折り曲げたときに白化しやすくなる。上記水素添加ランダム共重合体の代表的なものとして、JSR社製の「ダイナロン2320P」、「ダイナロン2321P」が挙げられる。

【0041】

本発明では、プロセスオイルを添加することにより組成物中のエラストマー成分に吸収されて溶融粘度を下げるとともに、表皮体の硬度を下げ、柔軟性をもたらせる効果がある。上記プロセスオイルはゴム用に使用されるものであり、パラフィン系、ナフテン系、アロマ系に分類されるが、エラストマー成分との相溶性によりパラフィン系が好ましい。添加量は（2）水素添加ブロック共重合体100質量部に対して5～200質量部が好ましい。200質量部を越えると、引張物性が低下し、5質量部未満になると、溶融粘度が下がらず表皮が硬くなる。

【0042】

熱安定剤としては、通常のポリオレフィンに用いられるものが使用できる。一般的には、フェノールとリン系の酸化防止剤を併用して使用するが、特に限定されるものではない。

【0043】

また、光安定剤としては、ラジカル捕捉剤であるヒンダードアミン、ベンゾトリアゾール系のものが使用されることもある。

【0044】

顔料は通常のオレフィン系に適した有機、無機のものが使用される。更に、脂肪酸金属塩等の滑剤や炭酸カルシウム、タルク等の充填剤等が必要に応じて添加される。

【0045】

請求項1～3、請求項6～8記載の組成物の混合は、下記の6つの方法によつて溶融混練される。

(A) MFRが100～800g／10分の（1）ポリプロピレン樹脂に、（2）水素添加ブロック共重合体を同時に添加し、これらを120～250°Cの温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

【0046】

(B) MFRが100～800g／10分の（1）ポリプロピレン樹脂に、（2）水素添加ブロック共重合体、（3）エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムもしくは（4）スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共

重合体を同時に添加し、これらを120～250°Cの温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

(C) MFRが100～800g/10分の(1)ポリプロピレン樹脂に、(2)水素添加ブロック共重合体、プロセスオイル、(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム、もしくは(4)スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体を同時に添加し、これらを120～250°Cの温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

(D) 予めMFRが100g/10分未満の(1)ポリプロピレン樹脂に有機過酸化物を0.02～5.0質量部添加し、120～250°Cの温度で混練してMFRを100～800g/10分に調整したポリプロピレン樹脂に、(2)水素添加ブロック共重合体、(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム、もしくは(4)スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体を同時に添加し、これらを120～250°Cの温度で混練する方法がある。

【0047】

(E) MFRが100g/10分未満の(1)ポリプロピレン樹脂と(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム、もしくは(4)スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体に有機過酸化物を0.02～5.0質量部添加し、120～250°Cの温度で混練した後、更にこれに(2)水素添加ブロック共重合体を添加して120～250°Cの温度で混練する方法がある。

【0048】

(F) MFRが100g/10分未満の(1)ポリプロピレン樹脂と(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム、もしくは(4)スチレンと共役ジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体とプロセスオイルに有機過酸化物を0.02～5.0質量部添加し、120～250°Cの温度で混練した後、更にこれに(2)水素添加ブロック共重合体を添加して120～250°Cの温度で混練する方法がある。

【0049】

請求項4又は5記載の組成物の混合は、下記の6つの方法によって溶融混練される。

(a) MFRが100~800g/10分の(1)ポリプロピレン樹脂に、(5)水素添加ランダム共重合体と(4)スチレンと共にジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体を同時に添加し、これらを120~250℃の温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

【0050】

(b) (1)ポリプロピレン樹脂に(5)水素添加ランダム共重合体、(4)スチレンと共にジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体、(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム等を同時に添加し、これらを120~250℃の温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

(c) (1)ポリプロピレン樹脂に(5)水素添加ランダム共重合体、(4)スチレンと共にジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体、プロセスオイル、(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム等を同時に添加し、これらを120~250℃の温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

(d) 予め(1)ポリプロピレン樹脂に有機過酸化物を0.02~5.0質量部添加し、120~250℃の温度で混練してMFRを100~800g/10分に調整したポリプロピレン樹脂に(5)水素添加ランダム共重合体、(4)スチレンと共にジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体、(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム等を同時に添加し、これらを120~250℃の温度で混練する方法がある。

【0051】

(e) (1)ポリプロピレン樹脂と(3)エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムに有機過酸化物を0.02~5.0質量部添加し、120~250℃の温度で混練した後、更にこれに(5)水素添加ランダム共重合体、(4)スチレンと共にジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体を添加して120~250℃の温度で混練する方法がある。

【0052】

(f) (1) ポリプロピレン樹脂と (3) エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムとプロセスオイルに有機過酸化物を0.02~5.0質量部添加し、120~250°Cの温度で混練した後、更にこれに(5) 水素添加ランダム共重合体、(4) スチレンと共にジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体を添加して120~250°Cの温度で混練する方法があり、順次二度に分けて混練しても良く、ベント口を利用してワンパスで混練することもできる。

【0053】

添加混練方法は添加剤をV型ブレンダー、タンブラー、ヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしたものを原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルはベント口より注入し、120~250°Cの範囲に温度調節した二軸押出機で溶融混練してペレット化する。

【0054】

また、密閉式混練機であるニーダー、バンバリーミキサー等によってエラストマー成分である水素添加ブロック共重合体とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムにプロセスオイルを添加して混練してペレット化した後、このペレットとポリプロピレン樹脂とドライブレンドして、120~250°Cの範囲に温度調節した一軸あるいは二軸押出機で溶融混練してペレット化することもできる。

【0055】

得られたペレットの溶融粘度であるMFRは温度230°C、荷重2.16kgfの条件下で10g/10分以上が好ましい。これ未満になると、組成物の溶融流動性が小さくなつて表皮にピンホールが発生する傾向がある。

【0056】

上記の配合から得られたペレットは、ターボミル、ピンミル、ハンマーミル等の衝撃型微粉碎機を用いて微粉碎される。この時通常では液体窒素を用いて冷凍粉碎される。また、配合によっては溶融樹脂をスプレあるいはディスクアトマイザーによって噴霧し冷却することによって粉体化することができる。

【0057】

粉碎されたものは篩い等によって粒径が最大1.00mmの篩を通過したもので、平均一次粒径が100~800μmのものが多く集められ、これに有機ある

いは無機の粉体性改良剤を添加、混合して粉末スラッシュ成形用に使用する。

また、水中ホットカット方式により製造される場合も同様に平均一次粒径が100～800μmのものが多く集められ、粉末成形に用いることができる。

また、纖維状に細く押出されたストランドを1mm以下にカットしたものも使用できる。

【0058】

次いで、エラストマー組成物を用いて粉末スラッシュ成形を行う。この成形では組成物の融点以上に加熱された型にこれを主として重力で落下させて投入し、一定時間経過後に型を反転し、余分の組成物を回収箱に集める。型表面には組成物が層となって付着しており、時間経過とともに溶融してスキン層が形成される。そして、型を冷却してスキン層を脱型するものであり、これが繰り返し行われる。

【0059】

型の加熱方法としては、オイル循環あるいは熱風炉へ入れる方法が一般的である。オイル循環はパイプ配管配置により型温度調整が容易であるが、型面からのみ加熱される。一方、熱風炉を用いると、型面および成形物裏面の両面からの加熱が可能であるが、生産性を考慮して熱風を300°C以上に設定することが多いため、成形物裏面の熱酸化劣化を起こさないように処方や条件を配慮する必要がある。

【0060】

熱風方式は、粉末スラッシュ成形を多層（2ないし3）に行う時に有効である。即ち、加熱された型に最外層となる1回目の粉末をスラッシュ成形し、半溶融状態で2回目の粉末を付着させ、そして必要なら3回目もスラッシュ成形し、その後加熱溶融する。この場合、型面側のみからの加熱では、熱伝達が不充分なので成形物裏面からの加熱も可能な熱風炉方式が用いられることが多い。

【0061】

【実施例】

次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

実施例1、比較例1～6

実施例1、比較例1～6では、表1、2に示すポリプロピレン樹脂、水素添加ブロック共重合体、各種エラストマー、安定剤、滑剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、220°C、300 rpmで混練して押し出しペレット化した。

上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、1,000 μmの篩い通過分のみを集めた。

【0062】

実施例2～7、比較例7～10

実施例2～7、比較例7～10では、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）で2回混練りを行っている。1回目の混練りでは表に示すポリプロピレン樹脂、オレフィン樹脂、エチレン・オクテン共重合体（EOR）、有機過酸化物、滑剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルをバント口より注入しながら230°C、100 rpmで混練して押し出しペレット化した。続いて、上記1回目の混練りで作製したペレットに、表1～3に示す水素添加ブロック共重合体、各種エラストマー、ポリエチレン樹脂、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーにより供給し、200°C、300 rpmで混練して押し出しペレット化した。尚、表中の括弧はこの2回目で添加したものと示す。

上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、1,000 μmの篩い通過分のみを集めた。

【0063】

次に、上記粉体組成物を用いて粉末スラッシュ成形を行った。粉末スラッシュ成形の方法としては、まず皮シボ模様のついた150mm×150mm×3mmの板をオープン中で250°Cに加熱し、その上に上記粉体組成物を約800gのせて10分間置いて付着させた後、溶融付着しなかった粉体を除いて、300°Cに調節したオープン中で60秒間加熱し、オープンより取り出し水冷して、厚さ約0.8mmの表皮を脱型した。

【0064】

上記ペレットの溶融粘度、スラッシュ成形したシート成形性、シートの裏面の溶融状態、表皮の引張物性、折り曲げ白化の評価を下記の方法で行った。得られた結果を表1～3に示す。

【0065】

溶融粘度はペレットをJIS K7210により230°C、荷重2.16kgfの条件下でメルトフローレートを測定した。

【0066】

シート成形性はスラッシュ成形で得られたシートが均一に溶融するか、収縮していないかを目視で判断し、均一に溶融し収縮せずにシートになるものを「○」、均一なシートにならず、収縮が激しくて物性評価が不可能なものを「××」、また収縮の度合いに応じて「×」、「△」と評価した。

シート裏面の溶融状態においても、ほとんど溶融せずに粉体が残っているものを「××」とし、少し溶融した状態で粉体が残っているものを「×」、かなり溶融しているけれども少し粉体が残っているものを「△」と評価した。

【0067】

引張物性は、スラッシュ成形で得られた表皮をJIS3号ダンベルで打ち抜き、引張速度200mm/分で引張強さと伸びを測定した。

【0068】

シートの折り曲げた際の白化は、スラッシュ成形したシートを折り曲げて白化程度を目視で確認し、白化しないものを「○」、白化の激しいものを「××」、程度に応じて「×」、「△」と評価した。これらの結果を表1～3に併記する。

【0069】

【表1】

	実施例							(質量部)
	1	2	3	4	5	6	7	
成分(1) ランダム PP *1	50	45	50	—	—	—	—	
成分(1) 軟質 PP樹脂1 *2	—	—	—	—	—	63	63	
成分(1) 軟質 PP樹脂2 *3	—	—	—	—	50	—	—	
成分(1) 木モ PP *4	—	—	—	45	27	—	—	
成分(2) (TPE)1,2-SEB *5	50	(24)	(35)	(24)	(18)	(29)	(37)	
成分(3) EOR *6	—	15	15	15	—	—	—	
パラフィンオイル *7	—	(12)	—	(12)	(5)	(8)	—	
ポリエチレン *8	—	(4)	—	(4)	—	—	—	
(滑剤)アミド	0.15	0.15	—	0.15	0.15	0.15	0.15	
シリコンオイル	0.6	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	
(安定剤)抗酸化剤 *9	0.2	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	
抗酸化剤 *10	0.2	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	
光安定剤 *11	0.15	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	
光安定剤 *12	0.15	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	
有機過酸化物 *13	—	0.45	0.45	0.45	0.45	0.60	0.60	
引張伸び(%)	650	533	633	192	600	642	800	
引張強度(MPa)	7.40	7.88	7.42	4.65	8.08	7.03	9.82	
MFR (g/10min) *14	50	237	71	161	86	115	70	
白化	○	○	○	○	○	○	○	
シート成形性	○	○	○	○	○	○	○	
シート裏面の溶融状態	○	○	○	○	○	○	○	

*1 チツソ社製 ランダム PP XK0286

*2 出光石油化学社製 軟質 PP樹脂 E-2700X

*3 出光石油化学社製 軟質 PP樹脂 E-2640

*4 チツソ社製 木モ PP K5360

*5 旭化成社製 水素添加ブロック共重合体 タフテック L-515

*6 デュポンダウ社製 エチレンオクテン共重合体 EG8407

*7 脂肪酸アミド

*8 東レ・ダウ社製 シリコン含有 50%マスターバッチ

*9 フェノール系抗酸化剤

*10 リン系抗酸化剤 PEP-36

*11 旭電化社製 紫外線吸収剤 LA-31

*12 旭電化社製 HALS LA-57

*13 日本油脂製 パーヘキサ 25B-40

*14 230°C 2.16kgf

【0070】

【表2】

(質量部)

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
成分(1) ランダム PP *1	50	50	50	50	50	—
成分(4) (TPE)SEBS1 *15	50	—	—	—	—	—
成分(4) SEPS *16	—	50	—	—	—	—
成分(4) SEBS2 *17	—	—	50	—	—	—
成分(3) EPR *18	—	—	—	50	—	—
成分(3) EOR *6	—	—	—	—	50	—
重合型 TPO *19	—	—	—	—	—	100
(滑剤)アミド *7	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
シリコンオイル *8	0.60	0.60	0.6	0.60	0.60	0.60
(安定剤)抗酸化剤 *9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抗酸化剤 *10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
光安定剤 *11	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
光安定剤 *12	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
引張伸び(%)	80	20	溶融	シート	30	25
引張強度(MPa)	4.7	3.5	せず	ならず	6.1	2.86
MFR(g/10min) *14	18	40	2	—	43	5
白化	×	×	—	xx	×	○
シート成形性	△	×	xx	xx	×	×
シート裏面の溶融状態	△	×	xx	xx	×	×

*1 チツソ社製 ランダム PP XK0286

*6 デュポンダウ社製 エチレンオクテン共重合体 EG8407

*7 脂肪酸アミド

*8 東レ・ダウ社製 シリコン含有 50%マスターbatch

*9 フェノール系抗酸化剤

*10 リン系抗酸化剤 PEP-36

*11 旭電化社製 紫外線吸収剤 LA-31

*12 旭電化社製 HALS LA-57

*14 230°C 2.16kgf

*15 旭化成社製 タフテック H1052 (水素添加率95%以上、スチレン含有量20%)

*16 クラレ社製 セプトン 2002

*17 シェル化学社製 クレイトン G1650((水素添加率95%以上、スチレン含有量29%))

*18 JSR 社製 EP02P

*19 三菱化学社製 Zelas5053

【0071】

【表3】

	(質量部)			
	7	8	9	10
成分(1) ランダム PP *1	45	50	45	45
成分(4) (TPE)SEBS1 *15	(24)	(35)	—	—
成分(4) SEBS2 *17	—	—	(24)	—
成分(3) EPR *18	—	—	—	(24)
成分(3) EOR *6	15	15	15	15
パラフィンオイル ポリエチレン	(12) (4)	— —	(12) (4)	(12) (4)
(滑剤)アミド *7	0.15	0.15	0.15	0.15
シリコンオイル*8	0.60	0.60	0.6	0.60
(安定剤)抗酸化剤 *9	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
抗酸化剤 *10	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
光安定剤 *11	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
光安定剤 *12	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
有機過酸化物 *13	0.45	0.45	0.45	0.45
引張伸び(%)	20	30	シート ならず	シート ならず
引張強度(MPa)	2.0	2.5		
MFR(g/10min) *14	200	80	40	—
白化	×	×	—	—
シート成形性	△	△	××	××
シート裏面の溶融状態	△	△	××	××

*1 チツソ社製 ランダム PP XK0286

*6 デュポンダウ社製 エチレンオクテン共重合体 EG8407

*7 脂肪酸アミド

*8 東レ・ダウ社製 シリコン含有 50%マスター・バッチ

*9 フェノール系抗酸化剤

*10 リン系抗酸化剤 PEP-36

*11 旭電化社製 紫外線吸収剤 LA-31

*12 旭電化社製 HALS LA-57

*14 230°C 2.16kgf

*15 旭化成社製 タフテック H1052 (水素添加率95%以上、スチレン含有量20%)

*17 シエル化学社製 クレイトン G1650((水素添加率95%以上、スチレン含有量29%))

*18 JSR 社製 EP02P

【0072】

この結果、実施例1～7では、ペレットのMFRが10g/10分以上で溶融流動性に富み、シート成形性が良好であった。シート裏面も均一に溶融しており

、収縮も見られなかった。しかし、比較例1～10においては、MFRが10g／10分以上であっても、シート成形性が悪かった。シート裏面を確認しても収縮が見られ、均一に溶融していなく凹凸が見られた。また、溶融不足のためシート表面に欠肉、ピンホールが生じていた。

【0073】

実施例8～19、比較例11～17

実施例8～19、比較例11～17では、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）で2回混練りを行っている。1回目の混練りでは表4～7に示す（1）ポリプロピレン樹脂とエチレン・オクテン共重合体（EOR）、有機過酸化物、滑剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、230℃、100rpmで混練して押し出しペレット化した。

【0074】

続いて、上記1回目の混練りで作製したペレットに、表4～7に示す（2）水素添加ブロック共重合体或いは（5）水素添加ランダム共重合体、（4）ステレンと共にジエンの水素添加ブロックもしくはランダム共重合体、その他エラストマー、ポリエチレン樹脂、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルをベント口より注入しながら200℃、300rpmで混練して押し出しペレット化した。尚、表中の括弧はこの2回目で添加したものを示す。

上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、1,000μmの篩い通過分のみを集めた。

【0075】

次に、実施例1と同様に上記粉体組成物を用いて粉末スラッシュ成形を行い、厚さ約0.8mmの表皮を脱型した。

【0076】

上記ペレットの溶融粘度、スラッシュ成形したシート成形性、シートの裏面の溶融状態、各雰囲気温度における表皮の引張物性、折り曲げ白化の評価を実施例1と同様の方法で行った。得られた結果を表4～7に併記する。

【0077】

【表4】

(質量部)

	実施例					
	8	9	10	11	12	13
(1)成分 (PP)ランダム PP1 *1	45	45	45	45	45	45
(2)成分 (TPE)SEBS1 *2	—	—	(35)	(20)	(25)	(37)
(5)成分 H-SBR1 *3	(14)	(16)	—	—	—	—
(4)成分 H-SBR2 *4	(14)	(8)	(10)	(9)	(12)	(10)
(3)成分 EOR *5	15	15	10	10	10	—
パラフィンオイル *6	(12)	(12)	—	(12)	(8)	(8)
ポリエチレン *7	—	(4)	—	(4)	—	—
(滑剤)アミド			0.15			
シリコンオイル			0.6			
(安定剤)抗酸化剤			(0.4)			
光安定剤			(0.3)			
有機過酸化物 *8	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min) *9	187	235	215	258	253	150
-35°C測定引張伸び(%)	424	378	224	361	246	236
23°C測定引張伸び(%)	292	325	800	375	683	875
80°C測定引張伸び(%)	142	350	378	173	205	858
120°C測定引張伸び(%)	287	198	175	143	148	118
白化	○	○	○	○	○	○
シート成形性	○	○	○	○	○	○
シート裏面の溶融状態	○	○	○	○	○	○

*1 チツソ社製 ランダム PP MFR=27g/10min(230°C, 2.16kgf)

*2 旭化成社製 水素添加ブロック共重合体 タフテック L-515

(水素添加率 95%以上, スチレン含有量 12%, 1,2 結合量 60 モル%以上)

*3 JSR 社製 ダイナロン 2320P (水素添加ランダム共重合体)

(水素添加率 95%以上, スチレン含有量 10%, 1,2 結合量 60 モル%以上)

*4 JSR 社製 ダイナロン 2324P (水素添加ランダム共重合体)

(水素添加率 95%以上, スチレン含有量 16%, 1,2 結合量 60 モル%以上)

*5 デュポンダウ社製 エチレンオクテン共重合体 EG8407

*6 パラフィンオイル

*7 ポリエチレン(LLDPE)

*8 日本油脂製 パーへキサ 25B-40

*9 230°C 2.16kgf

【0078】

【表5】

(質量部)

	実施例					
	14	15	16	17	18	19
(1)成分 (PP)ランダム PP1 *1	—	45	45	—	45	45
(1)成分 ランダム PP2 *10	45	—	—	45	—	—
(2)成分 (TPE)SEBS1 *2	(37)	(10)	(24)	(25)	(33)	(47)
(4)成分 H-SBR2 *4	(10)	(37)	(23)	(12)	—	—
(4)成分 SEBS2 *11	—	—	—	—	(14)	—
(3)成分 EOR *5	—	—	—	10	—	—
パラフィンオイル *6	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)
(滑剤)アミド			0.15			
シリコンオイル			0.60			
(安定剤)抗酸化剤			(0.4)			
光安定剤			(0.3)			
有機過酸化物 *8	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min) *9	146	233	195	138	140	237
-35°C測定引張伸び(%)	353	412	382	347	383	81
23°C測定引張伸び(%)	842	525	700	700	533	517
80°C測定引張伸び(%)	764	171	194	120	163	594
120°C測定引張伸び(%)	101	178	154	148	137	60
白化	○	○	○	○	○	○
シート成形性	○	○	○	○	○	○
シート裏面の溶融状態	○	○	○	○	○	○

*1 チツソ社製 ランダム PP MFR=27g/10min(230°C, 2.16kgf)

*2 旭化成社製 水素添加ブロック共重合体 タフテック L-515

*4 JSR社製 ダイナロン 2324P (水素添加ランダム共重合体)

(水素添加率 95%以上、ステレン含有量 16%、1,2 結合量 60 モル%以上)

*5 デュポンダウ社製 エチレンオクテン共重合体 EG8407

*6 パラフィンオイル

*8 日本油脂製 パーヘキサ 25B-40

*9 230°C 2.16kgf

*10 チツソ社製 ランダム PP MFR=15 g/10min(230°C, 2.16kgf)

*11 旭化成社製 タフテック H1062 (水素添加率 95%以上、ステレン含有量 18%)

【0079】

【表6】

	(質量部)		
	比較例		
	11	12	13
(1)成分 (PP)ランダム PP1 *1	45	—	45
(1)成分 ランダム PP2 *10	—	45	—
(2)成分 (TPE)SEBS1 *2	—	—	—
(5)成分 H-SBR1 *3	(24)	(24)	(47)
(3)成分 EOR *5	15	15	—
パラフィンオイル *6	(12)	(12)	(8)
ポリエチレン *7	(4)	(4)	—
(滑剤)アミド	0.15		
シリコンオイル	0.60		
(安定剤)抗酸化剤	(0.4)		
光安定剤	(0.3)		
有機過酸化物 *8	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min) *9	170	219	182
-35°C測定引張伸び(%)	51	385	224
23°C測定引張伸び(%)	675	558	500
80°C測定引張伸び(%)	451	100	546
120°C測定引張伸び(%)	20	70	80
白化	○	○	○
シート成形性	○	○	○
シート裏面の溶融状態	○	○	○

*1 チッソ社製 ランダム PP MFR=27g/10min(230°C, 2.16kgf)

*2 旭化成社製 水素添加ブロック共重合体 タフテック L-515

(水素添加率 95%以上, スチレン含有量 12%, 1,2 結合量 60 モル%以上)

*3 JSR 社製 ダイナロン 2320P (水素添加ランダム共重合体)

(水素添加率 95%以上, スチレン含有量 10%, 1,2 結合量 60 モル%以上)

*5 デュポンダウ社製 エチレンオクテン共重合体 EG8407

*6 パラフィンオイル

*7 ポリエチレン(LLDPE)

*8 日本油脂製 パーヘキサ 25B-40

*9 230°C 2.16kgf

*10 チッソ社製 ランダム PP MFR=15 g/10min(230°C, 2.16kgf)

【表7】

(質量部)

	比 較 例			
	14	15	16	17
(1)成分 (PP)ランダム PP 1 *1	45	50	45	45
(4)成分 (TPE)SEBS3 *12	(24)	(35)	—	—
(4)成分 SEBS4 *13	—	—	(24)	—
(3)成分 EPR *14	—	—	—	(24)
(3)成分 EOR *5	15	15	15	15
パラフィンオイル *6	(12)	—	(12)	(12)
ポリエチレン *7	(4)	—	(4)	(4)
(滑剤)アミド	0.15			
シリコンオイル	0.60			
(安定剤)抗酸化剤	(0.4)			
光安定剤	(0.3)			
有機過酸化物 *8	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR(g/10min) *9	200	80	40	—
23°C測定引張伸び(%)	20	30	シートにならず	シートにならず
白化	×	×	—	—
シート成形性	△	△	××	××
シート裏面の溶融状態	△	△	××	××

*1 チツソ社製 ランダム PP MFR=27g/10min(230°C, 2.16kgf)

*5 デュポンダウ社製 エチレンオクテン共重合体 EG8407

*6 パラフィンオイル

*8 日本油脂製 バーヘキサ 25B-40

*9 230°C 2.16kgf

*12 旭化成社製 タフテック H1052 (水素添加率 95%以上, スチレン含有量 20%)

*13 シエル化学社製 クレイトン G1650 (水素添加率 95%以上, スチレン含有量 29%)

*14 JSR 社製 EP02P

【0081】

この結果、実施例8～19では、ペレットのMFRが10g/10分以上で溶融流動性に富み、シート成形性が良好であり、シート裏面も均一に溶融しており、収縮も見られなかった。引張伸び物性においても、-35～120°Cの測定雰囲気温度領域において100%以上であり、温度変化による物性変化が少ないためエアバッグ収納蓋の表皮に使用可能となる。

【0082】

しかし、比較例11～13においては、ペレットのMFRが10g／10分以上で溶融流動性に富み、シート成形性が良好であり、シート裏面も均一に溶融していたが、引張伸び物性は120℃雰囲気温度測定において100%以下であり、かつ比較例11においては-35℃雰囲気温度測定においても100%以下であり、温度変化による物性変化が大きくエアバッグ収納蓋の表皮には不向きであった。

【0083】

比較例14～17においては、MFRが10g／10分以上であっても、シート成形性が悪かった。シート裏面を確認しても収縮が見られ、均一に溶融していくなく凹凸が見られた。また、溶融不足のためシート表面に欠肉、ピンホールが生じているためスラッシュ成形用熱可塑性エラストマーとして使用不可能であった。

【0084】

実施例20～22

二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）で2回混練りを行っている。1回目の混練りでは表に示すプロピレン・ α -オレフィン共重合体、オレフィン樹脂、エチレン・オクテン共重合体（EOR）、有機過酸化物、滑剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルをベント口より注入しながら230°C、100rpmで混練して押し出しペレット化した。続いて、上記1回目の混練りで作製したペレットに、表8に示すエラストマー、ポリエチレン樹脂、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、200°C、300rpmで混練して押し出しペレット化した。尚、表中の括弧はこの2回目で添加したものと示す。

上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、1,000μmの篩い通過分のみを集めた。

【0085】

次に、実施例1と同様に上記粉体組成物を用いて粉末スラッシュ成形を行い、厚さ約0.8mmの表皮体を脱型した。

【0086】

上記ペレットの溶融粘度、スラッシュ成形したシート表面ピンホール、シートの裏面の溶融状態、表皮の引張物性、折り曲げ白化の評価を実施例1と同様の方法で行った。得られた結果を表8に示す。

【0087】

シート表面ピンホールはスラッシュ成形で得られたシート表面を目視にて観察してピンホールの大きさと数より判断し、良好なものを「○」、均一なシートにならず、収縮が激しくて物性評価が不可能なものを「××」、またピンホールの度合いに応じて「×」、「△」と評価した。

【0088】

【表8】

(質量部)

		実施例		
		20	21	22
成分(1) プロピレン・エチレン共重合体	CS-3650 *1	—	45	—
	PS-4918 *2	50	—	45
成分(5) H-SBR *3		—	—	(14)
成分(2) 1・2-SEB *4		35	(24)	(10)
成分(3) EOR *5		15	15	15
パラフィンオイル		—	(12)	(12)
ポリエチレン		—	(4)	(4)
アミド系滑剤		0.15	0.15	0.15
シリコンオイルM・B		0.6	0.6	0.6
フェノール系抗酸化剤 *6		0.2	(0.2)	(0.2)
リン系抗酸化剤		0.2	(0.2)	(0.2)
紫外線吸収剤		0.15	(0.15)	(0.15)
光安定剤 HALS		0.15	(0.15)	(0.15)
有機過酸化物 *7		—	0.45	0.45
MFR(g/10min) *8		73	210	205
引張伸び(%)		480	585	525
引張強度(Mpa)		6.8	6.7	6.6
折り曲げ白化		○	○	○
シート表面ピンホール		○	○	○
シート裏面溶融状態		△	○	○

*1 チツ社製プロピレン・エチレン共重合体($mp=131^{\circ}\text{C}$)*2 チツ社製プロピレン・エチレン共重合体($mp=135^{\circ}\text{C}$)

*3 JSR社製 ダイナロンH-2320P

*4 旭化成社製タフテックL-515

*5 テュボン・ダウ社製エチレン・オクテン共重合体

*6 東レ・ダウ社製シリコン50%マスター・バッチ

*7 日本油脂社製 パーヘキサ25B-40

*8 測定条件 230°C 、2.16kgf

【0089】

この結果、実施例20～22は、ペレットのMFRが10g/10分以上で溶融流動性に富み、シート成形性が良好であった。シート裏面も均一に溶融しており、収縮も見られなかった。

【0090】

【発明の効果】

以上のように本願の各請求項記載の発明では、相溶性が良好なスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物を得ることができ、上記組成物や粉末物は、メルトフローレートが10g／10分以上であって溶融流動性に富みスラッシュ成形時のシート成形性が良好であり、またこれを用いてスラッシュ成形して得た表皮体もシート裏面も均一に溶融しており、収縮も見られず、透明性が高く、物性値が高く、折り曲げても白化しにくい外観良好なものになり、そして温度変化による物性変化が少ない効果を有している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶融性があつてシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、および透明性が高く、物性値が高く、折り曲げ白化することなく、柔軟性に優れる表皮体を提供する。

【解決手段】 (1) ポリプロピレン樹脂100重量部に対し、(2) ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBから構成され、重合体ブロックBの水素添加率が90%以上であり、かつビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合が5重量%を超え25重量%未満であり、そして水素添加前の重合体ブロックBの1,2結合量の平均が62モル%以上である水素添加ブロック共重合体20~500重量部を少なくとも配合し、得られた組成物のメルトフローレート(MFR)がJIS K7210に準じて測定したところ、10g/10分以上あるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にある。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-192147
受付番号	50100923063
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 6月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 6月26日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000006068]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号

氏 名 三ツ星ベルト株式会社



JAPANESE GOVERNMENT
PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed a true copy of the following application as filed with this office.

1. Date of Application : June 26, 2001
2. Application Number : Patent Application No.192147/2001
3. Applicant : Mitsuboshi Belting Ltd.

November 9, 2001

Commissioner, Patent Office

Kozo Oikawa

[Name of Document] Patent Application
[Reference Number] PTA02726
[Mailing] Director of Patent Office
[IPC] C08L 23/12
B60R 21/20

[Inventor]
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,
4-chome, Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo, Japan
[Name] Hirohide Enami

[Inventor]
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,
4-chome, Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo, Japan
[Name] Kenrou Ono

[Inventor]
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,
4-chome, Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo, Japan
[Name] Kenji Kubomoto

[Inventor]
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,
4-chome, Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo, Japan
[Name] Yoshihiro Toda

[Applicant]
[Register Number] 000006068
[Postal code] 653
[Address] No.1-21, 4-chome, Hamazoe-dori, Nagata-ku,
Kobe, Hyogo, Japan
[Name] Mitsuboshi Belting Ltd.
[Representative] Norio Nishikawa

[Priority on basis of prior application]
[Application Number] 331886/2000
[Date of Application] October 31, 2000

[Priority on basis of prior application]
[Application Number] 51764/2001
[Date of Application] February 27, 2001

[Indication of Fee]
[Means of Pay] Prepayment
[Account Number] 010412

[Amount of Fee] ¥ 21,000

[Detail of Attached Papers]

[document] Specification 1

[document] Drawing 1

[document] Abstract 1

[Name of Document] SPECIFICATION

[Title of the Invention] THERMOPLASTIC ELASTOMER

COMPOSITION AND POWDER FOR SLUSH MOLDING, AND SKIN
FORMED THEREWITH

[Claims]

[Claim 1] A thermoplastic elastomer composition for a powder material used for slush molding, comprising:

(1) 100 parts by mass of a polypropylene resin; and
(2) 20 to 500 parts by mass of a hydrogenated block copolymer, comprising at least one polymer block A of which the primary component is a vinyl aromatic hydrocarbon monomer unit and at least one polymer block B of which the primary component is a hydrogenated butadiene monomer unit, the polymer block B having a hydrogenated rate of 90% or more, the content of the vinyl aromatic hydrocarbon in the hydrogenated block copolymer being more than 5 mass% and less than 25 mass%, the polymer block B before the hydrogenation containing 62 mol% or more 1,2 bonds on average,

wherein the melt flow rate (MFR) of the resulting composition is 10 g/10 min or more at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with Japanese Industrial Standards (JIS) K7210.

[Claim 2] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to Claim 1, further comprising (4)

20 to 200 parts by mass of a block or random copolymer of styrene and a conjugated diene, the hydrogenated rate being 90% or more, the styrene content being more than 14 mass% and less than 50 mass%.

[Claim 3] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to Claim 1 or 2, further comprising (3) 5 to 250 parts by mass of an ethylene- α -olefin copolymer rubber for 100 parts by mass of the hydrogenated copolymer.

[Claim 4] A thermoplastic elastomer composition for a powder material used for slush molding, comprising at least:

(1) 100 parts by mass of a polypropylene resin;

(5) 20 to 300 parts by mass of a random copolymer of styrene and a conjugated diene, having a hydrogenated rate of more than 90%, the styrene content being more than 5 mass% and less than 14 mass%, the conjugated diene containing 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average; and

(4) 20 to 200 parts by mass of a block or random copolymer of styrene and a conjugated diene, having a hydrogenated rate of 90% or more, the styrene content being more than 14 mass% and less than 50 mass%.

[Claim 5] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to Claim 4, further comprising (3) 5 to 250 parts by mass of an ethylene- α -olefin copolymer rubber for 100 parts by mass of the hydrogenated copolymer.

[Claim 6] A thermoplastic elastomer composition for slush

molding according to any one of Claims 1 to 5, wherein the polypropylene resin (1) is a propylene- α -olefin copolymer having a melting point of 120 to 145°C, measured with a differential calorimeter at a heating rate of 5°C/min.

[Claim 7] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 6, further comprising 0.02 to 5.0 parts by mass of an organic peroxide for 100 parts by mass of the polypropylene resin.

[Claim 8] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 7, further comprising a process oil.

[Claim 9] A thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by freeze-pulverizing the thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 8 and having such particle size that the powder passes through a sieve of at most 1.00 mm.

[Claim 10] A thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by hot-cutting in water the thermoplastic elastomer for slush molding according to any one of Claims 1 to 8 and having a sphere-converted mean particle size of 1.00 mm or less.

[Claim 11] A skin formed by slush-molding the thermoplastic elastomer powder for slush molding according to Claim 9 or 10.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a thermoplastic elastomer composition and powder for slush molding and a skin formed therewith. More specifically, it relates to a melt-flowable, sheet-formable thermoplastic elastomer composition and powder containing a hydrogenated block copolymer compatible with polypropylene resin and a highly transparent and flexible skin formed therewith, having high physical property values and no blushing arising from folding the skin.

[0002]

[Description of the Related Art]

As powder molding using soft powder materials, powder slush molding using plasticized polyvinyl chloride resin has been widely employed for the skins of automobile interior parts such as instrument panels, console boxes, and door trims. That is because the powder slush molding offers soft texture and good design functions including the design flexibility, allowing the skins to be given leather-like wrinkles or stitches.

[0003]

In this molding, which is different from injection molding and compression molding, incorporation pressure is not applied to the powder materials. Therefore the powder

material was required to have high melt flowability in order to uniformly deposit in a complex-shaped metal mold. The melt viscosity also was required to be low so that the powder deposited in a mold could melt and flow to form a film even on non-pressure condition. Further, it was necessary that the skin formed by cooling the mold should be easily released from the mold.

[0004]

As a modification of this molding, Japanese unexamined patent application publication No. 7-82433 offers the use of pulverized mixture of polypropylene resin and a specific thermoplastic styrene elastomer having a mixing ratio of 70/30 to 30/70 by mass.

The thermoplastic styrene elastomer is selected from among styrene-ethylene butylene-styrene block copolymers containing 20 mass% or less styrene, styrene-ethylene propylene-styrene block copolymers containing 20 mass% or less styrene, and hydrogenated styrene-butadiene rubber containing 20 mass% or less styrene, providing a composition compatible with polypropylene resin and suitable for powder molding.

[0005]

Japanese unexamined patent application publication No. 10-30036 discloses the use, as a thermoplastic elastomer composition for slush molding, of an ethylene- α -olefin

copolymer, a polyolefin resin, and a hydrogenated diene copolymer. The hydrogenated diene copolymer is prepared by hydrogenating a conjugated diene copolymer or a conjugated diene-vinyl aromatic hydrocarbon random copolymer containing 25 mass% or less vinyl aromatic hydrocarbon. The hydrogenated rate is 70% or more.

[0006]

Further, Japanese patent publication No. 2973353 describes a thermoplastic elastomer composition for the slush molding in which a thermoplastic elastomer selected from ethylene-ethylene butylene-ethylene block copolymers and ethylene-octene copolymers is blended with a polypropylene resin and a hydrogenated styrene-butadiene random copolymer and the mixture is pulverized.

[0007]

In the above mentioned styrene-ethylene butylene-styrene block copolymers, described is no hydrogenated block copolymer of which the block mainly comprising butadiene monomer units before the hydrogenation has 62 mol% or more 1,2 bonds on average.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention]

However, the problem arose from some elastomers poorly compatible with the polypropylene resin. That is, when, for example, blended were ethylene-propylene rubber (EPR),

ethylene octene copolymer (EOR), styrene-ethylene butylene-styrene block copolymer containing 25 mass% or more styrene, styrene-ethylene propylene-styrene block copolymer, and/or hydrogenated styrene-butadiene rubber, the elastomer components did not uniformly disperse into polypropylene resin. Consequently the compositions resulted in having poor formability and low physical properties, bringing about blushing caused by folding. Further, the property variation caused by temperature changes became larger, and hence, in some cases, it was impossible to be used for skins of storage box covers for airbags being clash safety units.

[0009]

The present invention will solve the problems. An object of the present invention is to provide a thermoplastic elastomer composition and powder for slush molding having favorable melt flowability and sheet formability and a more flexible skin having high physical properties and transparency, without blushing caused by folding.

[0010]

[Means for Solving the Problems]

More specifically, Claim 1 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition for a powder material used for slush molding, comprising:

- (1) 100 parts by mass of a Polypropylene resin; and

(2) 20 to 500 parts by mass of a hydrogenated block copolymer, comprising at least one polymer block A of which the primary component is an vinyl aromatic hydrocarbon monomer unit and at least one polymer block B of which the primary component is a hydrogenated butadiene monomer unit. The copolymer block B has a hydrogenated rate of 90% or more. The content of the vinyl aromatic hydrocarbon in the hydrogenated block copolymer is more than 5 mass% and less than 25 mass%. The polymer block B before the hydrogenation containing 62 mol% 1,2 bonds on average.

The melt flow rate (MFR) of the resulting composition is 10 g/10 min or more at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[0011]

Claim 2 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition for slush molding according to Claim 1, further comprising (4) 20 to 200 parts by mass of a block or random copolymer of styrene and a conjugated diene. The hydrogenated rate thereof is 90% or more and the styrene content is more than 14 mass% and less than 50 mass%. By using the polypropylene resin (1), the hydrogenated block copolymer (2) compatible with the polypropylene resin, and the less compatible hydrogenated block or random copolymer (4), a melt-flowable and sheet-formable thermoplastic elastomer composition for slush

molding is prepared.

[0012]

Claim 3 provides a thermoplastic elastomer composition for slush molding according to Claim 1 or 2, further comprising (3) 5 to 250 parts by mass of an ethylene- α -olefin copolymer rubber for 100 parts by mass of the hydrogenated copolymer. The composition has a MFR larger than that of composition according to Claim 1 or 2.

[0013]

Claim 4 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition to be a powder material for slush molding, comprising at least:

- (1) 100 parts by mass of a polypropylene resin;
- (5) 20 to 300 parts by mass of a random copolymer of styrene and a conjugated diene, having a hydrogenated rate of more than 90%, the styrene content being more than 5 mass% and less than 14 mass%, the conjugated diene containing 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average; and
- (4) 20 to 200 parts by mass of a block or random copolymer of styrene and a conjugated diene, having a hydrogenated rate of 90% or more, the styrene content being more than 14 mass% and less than 50 mass%.

The composition is melt-flowable and sheet-formable.

[0014]

Claim 5 of the invention provides a thermoplastic

elastomer composition for slush molding according to Claim 4, further comprising (3) 5 to 250 parts by mass of an ethylene- α -olefin copolymer rubber for 100 parts by mass of the hydrogenated copolymer.

[0015]

In Claim 6 of the present invention, the polypropylene resin (1) is a propylene- α -olefin copolymer having a melting point of 120 to 145°C, measured with a differential calorimeter at a heating rate of 5°C/min. A thermoplastic elastomer composition for slush molding prepared by using the copolymer is melt-flowable and sheet-formable, having a low melting point.

[0016]

Claim 7 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 6, further comprising 0.02 to 5.0 parts by mass of an organic peroxide for 100 parts by mass of the polypropylene resin. The composition has a MFR larger than that of the composition according to Claims 1 to 6.

[0017]

Claim 8 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 7, further comprising a process oil. The composition has a MFR even larger than

that of the composition according to Claims 1 to 7 and has favorable formability in powder molding.

[0018]

Claim 9 of the present invention provides a thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by freeze-pulverizing the thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 8 and having such particle size that the powder passes through a sieve of at most 1.00 mm. By using the powder, a powder-molded matter is obtained without pinholes even in slush molding.

[0019]

Claim 10 of the present invention provides a thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by hot-cutting in water the thermoplastic elastomer for slush molding according to any one of Claims 1 to 8 and having a sphere-converted mean particle size of 1.00 mm or less. By using the powder, a powder-molded matter is obtained without pinholes.

[0020]

Claim 11 of the present invention provides a skin formed by slush-molding the thermoplastic elastomer powder for slush molding according to Claim 9 or 10. The skin is highly transparent and flexible, having high physical properties such as tensile elongation and tensile strength,

hence capable of being used for automobile interior parts such as instrument panels, console boxes, and door trims.

[0021]

[Description of the Embodiments]

A polypropylene resin (1) used for the embodiment of the present invention may be a polypropylene homopolymer or a block or random copolymer comprising α -olefin, and preferably a block copolymer comprising ethylene, which is used as α -olefin, in view of sheet flexibility. For pressureless powder slash molding, MFR of polypropylene resin, a factor of melt flowability thereof, is required to be 10 g/10 min or more, preferably 40 to 800 g/10 min at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[0022]

A melting point of propylene- α -olefin copolymer contained in the above-mentioned polypropylene resin is 120 to 145°C or less, measured at a heating rate of 5°C/min with a differential calorimeter. The propylene- α -olefin copolymer may be a block or a random copolymer. The α -olefin may be ethylene, butylene, pentene, or octane, preferably ethylene in view of the cost. Using the propylene- α -olefin copolymer brings about an easily meltable thermoplastic elastomer composition for slash molding, having a lower melting point and higher sheet formability.

[0023]

When the polypropylene resin lacking melt flowability, of which the MFR is less than 10 g/10 min, 100 parts by mass of the polypropylene resin may be blended with 0.02 to 5.0 part by mass of an organic peroxide and kneaded at 120 to 250°C to result in a lower molecular weight polypropylene resin having a MFR of 100 to 800 g/10 min.

[0024]

Further, the polypropylene resin (1) kneaded with the organic peroxide may be melted and kneaded with a hydrogenated block copolymer (2) to be used in the present invention. If the polypropylene resin is melted and kneaded with the hydrogenated block copolymer and the organic peroxide simultaneously, the hydrogenated block copolymer moves to the surface of the polypropylene resin sheet to be formed, resulting in a lower molecular weight copolymer. Then, after heat aging, the surface of the polypropylene resin becomes sticky and glossy.

[0025]

The above-mentioned organic peroxide generally is diacyl peroxide, peroxy ester, diacyl peroxide, di-t-butyl peroxide, t-butylcumyl peroxide, dicumyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butyl peroxy)-hexane-3,1,3-bis(t-butyl peroxy-isopropyl) benzene, and 1,1-di-butyl peroxy-3,3,5-trimethylcyclohexane, which are used for the cross-linking

of rubber and resin. Preferably half life thereof for one minute by thermal decomposition are 150 to 250° C.

[0026]

The organic peroxide, in the kneading process at 120 to 250° C, serves to lower the molecular weight of the polypropylene resin by cutting the main chain of the resin, thereby allowing the thermoplastic elastomer composition to have higher melt flowability. The organic peroxide is added 0.02 to 5.0 mass% for the thermoplastic elastomer composition. Since less than 0.02 mass% of the organic peroxide does not have enough decompositional ability to cut the main chain of the polypropylene resin, it cannot give high melt flowability to the thermoplastic elastomer composition. On the other hand, more than 5.0% of the organic peroxide bring about over-decomposition and lead to the deterioration of mechanical characteristics such as the tensile strength of powder-molded parts.

[0027]

The hydrogenated block copolymer (2) used in the present invention has high compatibility with the polypropylene resin (1). Kneading the block copolymer with the polypropylene resin makes the mixture flexible, thereby providing a thermoplastic elastomer composition for slush molding resistant to folding and blushing.

[0028]

The above-described hydrogenated block copolymer (2) comprises at least one polymer block A of which the primary component is a vinyl aromatic hydrocarbon monomer unit and at least one polymer block B of which the primary component is a hydrogenated butadiene monomer unit. Here, the hydrogenated rate of the polymer block B is 90% or more. At least one of the polymer blocks positioned at ends is a polymer block B, and preferably the hydrogenated block copolymer has a structure A-B, A-B-A-B, B-A-B-A-B, or (B-A-B=)_n-X (n is an integer of 2 or more; X is a residue of a coupling agent).

[0029]

The vinyl aromatic hydrocarbon monomer unit is at least one selected from among, for example, alkyl styrenes such as styrene, α -methylstyrene, p -methylstyrene, and p -tert-butylstyrene, para-methoxystyrene, vinylnaphthalene, and the like, preferably styrene. The rate of the vinyl aromatic hydrocarbon is more than 5 mass% and less than 25 mass% for the hydrogenated block copolymer, and the rate of 5 to 15 mass% is suitable to obtain a highly flexible skin.

[0030]

The block mainly comprising butadiene monomer units before the hydrogenation has 62 mol% and more 1,2 bonds on average. If the bonds are less than 62 mol%, folding the sheet formed therewith easily raises the blushing in the

sheet. A representative example of such a hydrogenated block copolymer (2) is "Tuftec L-515" made by Asahi Chemical Industry Co., which is a styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer (SEBS), disclosed in International Publication WO00/15681.

[0031]

The mixing rate of the hydrogenated block copolymer (2) is 20 to 500 parts by mass for 100 parts by mass of the polypropylene resin (1). The higher the rate of the polypropylene resin is, the harder the skin surface to be formed is, and, in contrast, the lower the rate is, the lower the tensile strength is.

[0032]

The hydrogenated block copolymer (2) used in the present invention is highly compatible with the polypropylene resin (1). It has been verified with a transmission electron microscope that the hydrogenated block copolymer (2) having particle diameter of 15 to 20 nm is finely dispersed in the polypropylene resin (1).

[0033]

Blending the polypropylene resin (1) and the hydrogenated block copolymer (2) allows the hydrogenated block copolymer (2) to be finely dispersed in the polypropylene resin (1) uniformly, increasing the formability. Thereby, the thermoplastic elastomer

composition for slush molding and the skin are obtained which have high physical property values and flexibility, not raising blushing at the folding thereof.

[0034]

Ethylene- α -olefin copolymer rubber (3) is highly oil-absorbable elastomer. Simultaneously blending it with the hydrogenated block copolymer (2) makes the polypropylene resin (1) compatible. In addition, the rubber has a characteristics such as to absorb process oil and oligomers contained in the composition, and is at least one selected from ethylene- α -olefin copolymers and noncrystalline ethylene- α -olefin-nonconjugated diene copolymers. The α -olefin preferably is one having 3 to 10 carbons such as propylene, 1-butene, or 1-octene, more advantageously ethylene-propylene rubber (EPR) or ethylene-octene copolymer (EOR).

[0035]

The above-described ethylene- α -olefin copolymer rubber (3) is less compatible with the polypropylene resin (1) than the hydrogenated block copolymer to be used in the present invention. When the rubber is kneaded or blended with the polypropylene resin, it disperses in micrometers, thereby lowering the tensile property thereof. By adding to this the highly oil-absorbable ethylene- α -olefin copolymer (3) above, the oligomers contained in the composition and the

oil are absorbed, so that bleed is avoided.

[0036]

The additive rate of the ethylene- α -olefin copolymer (3) is 5 to 250 parts by mass per 100 parts by mass of the hydrogenated block copolymer (2). If the rate is less than 5 parts by mass, the ethylene- α -olefin copolymer cannot absorb oligomers contained in the composition nor the oil sufficiently. In contrast, if the rate is more than 250 parts by mass, the ethylene- α -olefin copolymer is not dispersed into the polypropylene resin, so that the tensile strength tends to lower.

[0037]

The hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (4) used in the present invention, having the styrene content of more than 14 mass% and less than 50 mass% and the hydrogenated rate of 90% or more, is less compatible with the polypropylene resin (1) than the hydrogenated block copolymer (2), hence not finely dispersing and tending to form a two-phase structure. Therefore the mixture thereof singly blended with the polypropylene resin is not suitable for powder slush molding because of the poor sheet formability.

Specifically, referred are, for example, "Tuftec H1062, H1052" made by Asahi Chemical Industry Co. and "KRATON G1650" made by Shell Chemicals, which are styrene-ethylene

butylene- styrene block copolymers (SEBS), and "DYNARON 2324P" made by JSR Corporation, which is hydrogenated styrene butadiene random copolymer (H-SBR).

[0038]

The random copolymer of styrene and conjugated diene (5) to be used at Claim 4 has the hydrogenated rate of 90% or more and the content of the styrene is more than 5 mass% and less than 14 mass%. The conjugated diene contains 60 mol% or more 1,2 or 3,4 bonds on average. The random copolymer is called hydrogenated random copolymer, having high compatibility with polypropylene. Kneading the hydrogenated random copolymer, as well as the hydrogenated block copolymer (2), with the polypropylene allows the resin to be flexible, thus resulting in a thermoplastic elastomer resistant to folding and blushing.

[0039]

The content of the styrene in the above-described random copolymer is more than 5 mass% and less than 14 mass%. If the content is less than 5 mass% or more than 14 mass%, the random copolymer is less compatible with the polypropylene resin (1), hence lowering the flexibility of molded sheets and tending to raise blushing at folding the sheet.

[0040]

The rate of 1,2 or 3,4 bonds contained in the

conjugated diene is required to be 60 mol% or more on average. If the rate is less than 60 mol%, the molded sheet tends to raise blushing at folding the sheets because of deterioration of the flexibility thereof. As the above-described hydrogenated random copolymers, "DYNARON 2320" and "DYNARON 2321P" by JSR are typically referred.

[0041]

By adding process oil in the present invention, the oil is absorbed into elastomer contained in the composition, and thereby the melt viscosity is lowered. Also the hardness of the skins is lowered, being flexible. The above-mentioned process oil is one used for rubbers, classified into paraffin, naphthene, and aromatic oil. Advantageously a paraffin oil is used as the process oil. The additive rate of the process oil is preferably 5 to 200 parts by mass for 100 parts by mass of the hydrogenated block copolymer (2). The rate of more than 200 parts by mass brings about deterioration of tensile property and the rate of less than 5 parts by mass brings about hard skin because the melt viscosity does not lower.

[0042]

As a thermal stabilizer, one used for typical polyolefins is employed. Normally phenolic and phosphorus oxidation inhibitors are used together with, but there is no limit to the use of them.

[0043]

In addition, hindered amine or benzotriazole may be used as photostabilizer.

[0044]

As a colorant, organic or inorganic one suitable for typical olefins is employed. Further, if necessary, lubricants such as fatty acid metal and bulking agents such as calcium carbonate or talc are added.

[0045]

The compositions used at Claims 1 to 3 and 6 to 8 are melted and kneaded together with in accordance with the following six methods.

(A) A hydrogenated block copolymer (2) is blended with a polypropylene resin (1) having a MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250°C. In this case, organic peroxide is not added.

[0046]

(B) A hydrogenated block copolymer (2) and an ethylene- α -olefin copolymer rubber (3) or a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (4) are simultaneously blended with a polypropylene resin (1) having a MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250°C. In this case, any organic peroxide is not added.

(C) A hydrogenated block copolymer (2), a process oil,

ethylene α -olefin copolymer rubber (3), or hydrogenated block copolymer or random copolymer of styrene and conjugated diene (4) is added, simultaneously, into the polypropylene resin (1) having MFR of 100 to 800 g per 10 minutes and kneaded together with at 120-250° C. In this case, any organic peroxide is not added.

(D) A organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by mass, in advance, with a polypropylene resin (1) having a MFR of 100 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250° C to alter the MFR into 100 to 800 g/10 min. A hydrogenated block copolymer (2) and an ethylene- α -olefin copolymer rubber (3) or a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (4) are simultaneously blended with the polypropylene resin having the MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250° C.

[0047]

(E) An organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by mass with a polypropylene resin (1) having a MFR of less than 100 g/10 min and an ethylene- α -olefin copolymer rubber (3) or a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (4), and kneaded together with at 120 to 250° C. Further, a hydrogenated block copolymer (2) is blended and kneaded together with at 120 to 250° C.

[0048]

(F) The organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by mass with a polypropylene resin (1) having a MFR of 100 g/10 min, an ethylene- α -olefin copolymer rubber (3) or a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (4), and a process oil, and kneaded together with at 120 to 250° C. Further, a hydrogenated block copolymer (2) is blended and kneaded together with at 120 to 250° C.

[0049]

The compositions used at Claim 4 or 5 are melted and kneaded together with in accordance with the following six methods.

(a) A hydrogenated random copolymer (5) and a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (4) are simultaneously blended with a polypropylene resin (1) having a MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250° C. In this case, any organic peroxide is not added.

[0050]

(b) A hydrogenated random copolymer (5), a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (4), and an ethylene- α -olefin copolymer rubber (3) are simultaneously blended with a polypropylene resin (1) and kneaded together with at 120 to 250° C. In this case, any organic peroxide is not added.

(c) A hydrogenated random copolymer (5), a hydrogenated block copolymer or random copolymer of styrene and conjugated diene (4), a process oil, and an ethylene- α -olefin copolymer rubber (3) are simultaneously blended with a polypropylene resin (1) and kneaded together with at 120 to 250° C. In this case, any organic peroxide is not added.

(d) An organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by mass, in advance, with a polypropylene resin (1) and kneaded together with at 120 to 250° C to alter a MFR of the polypropylene resin into 100 to 800 g/10 min. A hydrogenated random copolymer (5), a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (4), and an ethylene- α -olefin copolymer rubber (3) are simultaneously blended with the polypropylene resin having the MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250° C.

[0051]

(e) An organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by mass with a polypropylene resin (1) and an ethylene α -olefin copolymer rubber (3) and kneaded together with at 120 to 250° C. Subsequently, a hydrogenated random copolymer (5) and a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (4) are further blended and kneaded together with at 120 to 250° C.

[0052]

(f) An organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by

mass with a polypropylene resin (1), an ethylene- α -olefin copolymer rubber (3), and process oil and kneaded at 120 to 250° C. Further, a hydrogenated random copolymer (5) and a hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (4) are blended and kneaded together with at 120-250° C. This method may be executed in the manner of two sequential steps or one-pass kneading with a vent port.

[0053]

In the blending step, additives dry-blending by a V type blender, a tumbler, a Henschel mixer, or the like are supplied from the material supplying hopper and the process oil is infused through the vent port. The mixture is melted and kneaded by a biaxial extruder adjusted at a temperature of 120 to 250° C and formed into a pellet.

[0054]

Alternatively, process oil is blended with the hydrogenated block copolymer and the ethylene- α -olefin copolymer rubber, which are components of the elastomer, with an internal mixer such as a kneader or a Banbury mixer and kneaded together with. After the mixture is formed into a pellet, the pellet and polypropylene resin are dry-blended together with, and melted and kneaded by a uniaxial or biaxial extruder adjusted at a temperature of 120 to 250° C, subsequently formed into a pellet.

[0055]

MFR of the pellet, which represents the melt viscosity thereof, is preferably 10 g/10 min as measured at 230°C and under a load of 2.16 kgf. Otherwise, the skin tends to have pinholes because of the low melt flowability.

[0056]

The pellet formed with the above-described composition is pulverized with an impact-type pulverizer such as a turbo mill, a pin mill, or a hammer mill. In this case, the pellet normally is frozen by liquid nitrogen and pulverized. Alternatively, depending on the composition, the melted resin may be sprayed with a splay or a disk atomizer to be cooled, thereby powdered.

[0057]

The pulverized resin is sifted through 1.00 mm-sieve so that primary mean particle size is mainly 100 to 800 µm. Then an organic or inorganic powder modifier is added and mixed with the resin and used for powder slush molding.

Also, the resin prepared by the hot cut method can be screened in primary mean particle size of 100 to 800 µm in the same manner above and used for powder molding.

Fibrously extruded strands may be cut into 1 mm and less in order to be used for the molding.

[0058]

Following the above, slush molding is executed to the elastomer composition. In this molding, the composition is

dropped, mainly by gravitation, into a mold heated to the melting point thereof or more. After a certain period, the mold is turned over, so that the excess of the composition is taken off into a collection box. The composition is deposited, gradually melting with time to form into a skin layer. Then the skin layer is cooled and removed from the mold. This process is repeated.

[0059]

The mold is heated generally by oil circulation or in a hot blast stove. Oil circulation provides easy temperature control of the mold depending on piping configurations, but the mold is heated only from the surface thereof. In contrast, hot blast stoves provide heating from both the surface of the mold and the reverse face of the molded matter. Since the air in hot blast stoves is normally heated to 300°C or more in view of productivity, some measures about procedures and conditions require taking so that thermal oxidation does not cause deterioration of the reverse face of the molded matter.

[0060]

Air heating is effective in multilayer slush molding (two or three layers). That is, the first powder, which is to be an external layer, is slush-molded in the heated mold. The second powder is deposited on the semi-melted first layer, and if necessary, the third slush molding is executed.

Then the layers are heated and melted. In this case, heating only the mold surface does not provide sufficient heat transfer. Therefore hot blast stoves allowing the reverse face of the molded composition as well as the mold surface to be heated is generally employed.

[0061]

[Examples]

The details of the present invention are described referring to the following specific examples.

EXAMPLE 1, COMPARATIVE EXAMPLES 1 to 6

In each of EXAMPLE 1 and COMPARATIVE EXAMPLES 1 to 6, a polypropylene resin, a hydrogenated block copolymer, an elastomer, stabilizers, and a lubricant, which are listed in Tables 1 and 2, were dry-blended with a tumbler. Each mixture was supplied from the material supplying hopper of a biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel), was kneaded at 220°C and 300 rpm, subsequently extruded and formed into a pellet.

After the pellet was immersed in liquid nitrogen, it was pulverized in a turbo mill, T250-4J (made by TURBO KOGYO). The pulverized matter was sifted through a 1000 µm-sieve and the matter that passed through the sieve is collected.

[0062]

EXAMPLES 2 to 7, COMPARATIVE EXAMPLES 7 to 10

In each of EXAMPLES 2 to 7 and COMPARATIVE EXAMPLES 7 to 10, components were kneaded twice with the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel). First, dry-blended were a polypropylene resin, an olefin resin, an ethylene octene copolymer (EOR), an organic peroxide, and a lubricant with a tumbler. Supplied from the material supplying hopper of the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel), each dry-blended mixture was kneaded at 230°C and 100 rpm with a process oil supplied from a vent port, and extruded to form into a pellet. Then, dry-blended were a hydrogenated block copolymer, an elastomer, a polyethylene resin, and stabilizers, which are listed in TABLES 1 to 3, with a tumbler, subsequently supplied to the pellet prepared by the first kneading from the material supplying hopper of the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel) and kneaded at 230°C and 300 rpm. Each mixture was extruded and formed a pellet. The parenthetic materials in the tables are substances added at the second kneading.

Immersed in liquid nitrogen, the pellet prepared according to the above was pulverized in the turbo mill, T250-4J (made by TURBO KOGYO), subsequently sifted through a 1000 µm-sieve to select the substance that passed through the sieve.

[0063]

Then, the above-described powdery composition was

molded by slush molding. The procedure of the powder slush molding was as follows. A board of 150 mm × 150 mm × 3 mm having leather-like wrinkles was heated to 250°C in a oven. On the board, 800 g of the powdery composition was deposited, remaining for 10 minutes to stick on the board. After the powder which was not melted nor stuck was removed, the remainder was heated in a oven of 300 °C for 60 seconds; the stuck powder taken out of the oven wad cooled down. Then a skin 0.8 mm thick was removed from the mold.

[0064]

Evaluated as follows were the melt viscosity of the above-described pellets, the formability of slush-molded sheets, the melted states of the reverse faces of the sheets, the tensile property of the skins, and the blushing arising from folding sheets. The results are shown in TABLES 1 to 3.

[0065]

For each melt viscosity, melt flow rate was measured at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[0066]

For each sheet formability, visually determined was whether the sheet formed by the slush molding had been uniformly melted and whether it was shrunk. For each sheet without shrinkage prepared through uniformly melting, "O" is marked in the tables. For each non-uniform sheet for which

the evaluation is impossible because of a large amount of shrinkage, "xx" is marked. Further, "x" or " Δ " is marked depending on the degree of shrinkage.

The melting states of the reverse faces of the sheets were evaluated likewise. For each powder-remaining sheet formed through scarcely melting, "xx" is marked in the tables. For each powder-remaining sheets formed through slightly melting, "x" is marked. For each slightly powder-remaining sheets formed through nearly melting, " Δ " is marked.

[0067]

For each tensile property, tensile strength and elongation are measured for each skin punched out with a JIS No.3-dumbbell at a testing speed of 200 mm.

[0068]

Each blushing caused by folding a sheet was visually evaluated through folding slush-molded sheets. "O" is marked in the table for each non-blushing sheet. "xx" is marked for each seriously blushing sheet. "x" or " Δ " is marked depending on the degree of bushing. These results are shown in TABLES 1 to 3.

[0069]

[TABLE 1]

(Part by mass)

	EXAMPLE						
	1	2	3	4	5	6	7
Component(1) Random PP *1	50	45	50	--	--	--	--
Component(1) Flexible PP resin 1*2	--	--	--	--	--	63	63
Component(1) Flexible PP resin2 *3	--	--	--	--	50	--	--
Component(1) Homo PP*4	--	--	--	45	27	--	--
Component(2) (TPE)1,2-SEB *5	50	(24)	(35)	(24)	(18)	(29)	(37)
Component(3) EOR *6	--	15	15	15	--	--	--
Paraffin oil *7	--	(12)	--	(12)	(5)	(8)	--
Polyethylene *8	--	(4)	--	(4)	--	--	--
(Lubricant)Amide	0.15	0.15	--	0.15	0.15	0.15	0.15
Silicone oil	0.6	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
(Stabilizer) Anti-oxidant *9	0.2	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
Anti-oxidant *10	0.2	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
Photostabilizer *11	0.15	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
Photostabilizer *12	0.15	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
Organic peroxide *13	--	0.45	0.45	0.45	0.45	0.60	0.60
Tensile elongation (%)	650	533	633	192	600	642	800
Tensile strength (MPa)	7.40	7.88	7.42	4.65	8.08	7.03	9.82
MFR (g/10min) *14	50	237	71	161	86	115	70
Blushing	0	0	0	0	0	0	0
Sheet formability	0	0	0	0	0	0	0
Melted state of reverse face	0	0	0	0	0	0	0

*1 Random PP XK0286 made by Chisso Corporation

*2 Flexible PP resin E-2700X made by Idemitsu Petrochemical

*3 Flexible PP resin E-2640 made by Idemitsu Petrochemical

*4 Homo PP K5360 made by Chisso Corporation

*5 Hydrogenated block copolymer Tuftec L-515 made by Asahi Chemical Industry

*6 Ethylene octene copolymer EG8407 made by DuPont Dow

*7 Fatty acid amide

*8 Masterbatch containing 50% silicone made by Dow Toray

*9 Phenolic anti-oxidant

*10 Phosphorous anti-oxidant PEP-36

*11 Ultraviolet absorber LA-31 made by Asahi Denka

*12 HALS LA-57 made by Asahi Denka

*13 Perhexa 25B-40 made by NOF Corporation

*14 230°C, 2.16 kgf

[0070]

[TABLE 2]

(Part by mass)

	*1	COMPARATIVE EXAMPLE					
		1	2	3	4	5	6
Component(1) Random PP	*1	50	45	50	50	50	--
Component(4) (TPE)SEBS1	*15	50	--	--	--	--	--
Component(4) SEPS	*16	--	50	--	--	--	--
Component(4) SEBS2	*17	--	--	50	--	--	--
Component(3) EPR	*18	--	--	--	50	--	--
Component(3) EOR	*6	--	--	--	--	50	--
Polymerized TPO	*19	--	--	--	--	--	100
(Lubricant)Amide	*7	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Silicone oil	*8	0.6	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
(Stabilizer) Anti-oxidant	*9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Anti-oxidant	*10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Photostabilizer	*11	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Photostabilizer	*12	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Tensile elongation (%)		80	20	not	non-	30	25
Tensile strength (MPa)		4.7	3.5	melted	sheet	6.1	2.86
MFR (g/10min)	*14	18	40	2	--	43	5
Blushing		x	x	--	xx	x	o
Sheet formability		Δ	x	xx	xx	x	x
Melted state of reverse face		Δ	x	xx	xx	x	x

*1 Random PP XK0286 made by Chisso Corporation

*6 Ethylene octene copolymer EG8407 made by DuPont Dow

*7 Fatty acid amide

*8 Masterbatch containing 50% silicone made by Dow Toray

*9 Phenolic anti-oxidant

*10 Phosphorous anti-oxidant PEP-36

*11 Ultraviolet absorber LA-31 made by Asahi Denka

*12 HALS LA-57 made by Asahi Denka

*14 230° C, 2.16 kgf

*15 Tuftec H1052 (95% and more hydrogenated, containing 20%-styrene)

made by Asahi Chemical Industry

*16 SEPTON 2002 made by Kuraray

*17 KRATON G1650 made by Shell Chemicals

*18 EP02P made by JSR

*19 Zelas 5053 made by Mitsubishi Chemical

[0071]

[TABLE 3]

	COMPARATIVE EXAMPLE	(Part by mass)			
		7	8	9	10
Component(1) Random PP *1	45	50	45	45	
Component(4) (TPE)SEBS1 *15	(24)	(35)	--	--	
Component(4) SEBS2 *17	--	--	(24)	--	
Component(1) Homo PP*4	--	--	--	45	
Component(3) EOR *18	--	--	--	(24)	
Component(3) EOR *6	15	15	15	15	
Paraffin oil	(12)	--	(12)	(12)	
Polyethylene	(4)	--	(4)	(4)	
(Lubricant)Amide *7	0.15	0.15	0.15	0.15	
Silicone oil *8	0.60	0.60	0.6	0.60	
(Stabilizer) Anti-oxidant *9	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	
Anti-oxidant *10	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	
Photostabilizer *11	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	
Photostabilizer *12	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	
Organic peroxide *13	0.45	0.45	0.45	0.45	
Tensile elongation (%)	20	30	non-sheet	non-sheet	
Tensile strength (MPa)	2.0	2.5			
MFR (g/10min) *14	200	80	40	--	
Blushing	x	x	--	--	
Sheet formability	Δ	Δ	xx	xx	
Melted state of reverse face	Δ	Δ	xx	xx	

*1 Random PP XK0286 made by Chisso Corporation

Industry

*6 Ethylene octene copolymer EG8407 made by DuPont Dow

*7 Fatty acid amide

*8 Masterbatch containing 50% silicone made by Dow Toray

*9 Phenolic anti-oxidant

*10 Phosphorous anti-oxidant PEP-36

*11 Ultraviolet absorber LA-31 made by Asahi Denka

*12 HALS LA-57 made by Asahi Denka

*14 230°C, 2.16 kgf

*15 Tuftec H1052 (95% and more hydrogenated, containing 20%-styrene)
made by Asahi Chemical Industry

*17 KRATON G1650 made by Shell Chemicals

*18 EP02P made by JSR

[0072]

As a result, the pellets of EXAMPLES 1 to 7 had the MFRs of 10 g/10 min and more, showing sufficient melt flowability and sheet formability. The reverse faces of the sheets also uniformly melted and no shrinkage thereof was observed. In contrast, the sheets of COMPARATIVE EXSAMPLES 1 to 10 had poor sheet formability even though the MFRs were 10 g/10 min and more. The reverse faces of the sheets had not melted uniformly and shrinkage and irregularity are observed. In addition, melt deficiency caused pinholes and underfills.

[0073]

EXAMPLES 8 to 19, COMPARATIVE EXAMPLES 11 to 17

In each EXAMPLES 8 to 19 and COMPARATIVE EXAMPLES 11 to 17, components were kneaded twice with the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel). First, as shown in TABLES 4 to 7, dry-blended were a polypropylene resin (1), an ethylene octene copolymer (EOR), an organic peroxide, and a lubricant with a tumbler. Supplied from the material supplying hopper of the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel), each dry-blended mixture was kneaded at 230°C and 100 rpm, subsequently extruded and formed into a pellet.

[0074]

Following the above, dry-blended were a hydrogenated block copolymer (2), a hydrogenated random copolymer (5), a

hydrogenated block or random copolymer of styrene and conjugated diene (4), an elastomer, a polyethylene resin, and stabilizers in a tumbler, subsequently supplied to the pellet formed by the first kneading from the material supplying hopper of the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel) and kneaded at 230°C and 300 rpm. Each mixture was extruded and formed into a pellet. The parenthetic materials in the tables are substances added at the second kneading.

Immersed in liquid nitrogen, the pellets formed according to the above was pulverized in the turbo mill, T250-4J (made by TURBO KOGYO), subsequently sifted through a 1000 µm-sieve to select the powder that passed through the sieve.

[0075]

Then, the above-described powdery compositions each were formed into skin 0.8 mm thick by slush molding in the same manner as EXAMPLE 1.

[0076]

Evaluated, as the same manner as EXAMPLE 1, were each melt viscosity of the above-described pellet, formability of the sheet formed by slush molding, melted state of the reverse face of the sheet, tensile property of the skin at some temperatures, and blushing arising from folding a sheet. The results are together shown in TABLES 4 to 7.

[0077]

[TABLE 4]

(Part by mass)

	EXAMPLE					
	8	9	10	11	12	13
Component(1) Random PP *1	45	45	45	45	45	45
Component(2) (TPE) SEBS1 *2	--	--	(35)	(20)	(25)	(37)
Component(5) H-SBR1 *3	(14)	(16)	--	--	--	--
Component(4) H-SBR2 *4	(14)	(8)	(10)	(9)	(12)	(10)
Component(3) EOR *5	15	15	10	10	10	--
Paraffin oil *6	(12)	(12)	--	(12)	(8)	(8)
Polyethylene *7	--	(4)	--	(4)	--	--
(Lubricant)Amide			0.15			
Silicone oil			0.6			
(Stabilizer) Anti-oxidant			(0.4)			
Photostabilizer			(0.3)			
Organic peroxide *8	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min) *9	187	235	215	258	253	150
Tensile elongation (%) at -35°C	424	378	224	361	246	236
Tensile elongation (%) at 23°C	292	325	800	375	683	875
Tensile elongation (%) at 80°C	142	350	378	173	205	858
Tensile elongation (%) at 120°C	287	198	175	143	148	118
Blushing	0	0	0	0	0	0
Sheet formability	0	0	0	0	0	0
Melted state of reverse face	0	0	0	0	0	0

*1 Random PP, MFR = 27 g/10 min (230°C, 2.16 kgf), made by Chisso Corporation

*2 Hydrogenated block copolymer Tuftec L-515 made by Asahi Chemical Industry (95% and more hydrogenated, containing 12% styrene, 60 mol% and more 1, 2 bonding)

*3 DYNARON 2320P (hydrogenated random copolymer) made by JSR (95% and more hydrogenated, containing 10% styrene, 60 mol% and more 1,2 bonding)

*4 DYNARON 2324P (hydrogenated random copolymer) made by JSR (95% and more hydrogenated, containing 16% styrene, 60 mol% and more 1,2 bonding)

*5 Ethylene octene copolymer EG8407 made by DuPont Dow

*6 Paraffin oil

*7 Polyethylene (LLDPE)

*8 Perhexa 25B-40 made by NOF Corporation

*9 230°C, 2.16 kgf

[0078]

[TABLE 5]

	(Part by mass)					
	14	15	16	17	18	19
Component(1) (PP) Random PP1 *1	--	45	45	--	45	45
Component(1) Random PP2 *10	45	--	--	45	-	-
Component(2) (TPE) SEBS1 *2	(37)	(10)	(24)	(25)	(33)	(47)
Component(4) H-SBR2 *4	(10)	(37)	(23)	(12)	--	--
Component(4) SEBR2 *11	--	--	--	--	(14)	--
Component(3) EOR *5	--	--	--	10	--	--
Paraffin oil *6	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)
(Lubricant)Amide			0.15			
Silicone oil			0.60			
(Stabilizer) Anti-oxidant			(0.4)			
Photostabilizer			(0.3)			
Organic peroxide *8	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min) *9	146	233	195	138	140	237
Tensile elongation (%) at -35°C	353	412	382	347	383	81
Tensile elongation (%) at 23°C	842	525	700	700	533	517
Tensile elongation (%) at 80°C	764	171	194	120	163	594
Tensile elongation (%) at 120°C	101	178	154	148	137	60
Blushing	0	0	0	0	0	0
Sheet formability	0	0	0	0	0	0
Melted state of reverse face	0	0	0	0	0	0

*1 Random PP, MFR = 27 g/10 min (230°C, 2.16 kgf), made by Chisso Corporation

*2 Hydrogenated block copolymer Tuftec L-515 made by Asahi Chemical Industry (95% and more hydrogenated, containing 12% styrene, 60 mol% and more 1,2 bonding)

*4 DYNARON 2324P (hydrogenated random copolymer) made by JSR (95% and more hydrogenated, containing 16% styrene, 60 mol% and more 1,2 bonding)

*5 Ethylene octene copolymer EG8407 made by DuPont Dow

*6 Paraffin oil

*8 Perhexa 25B-40 made by NOF Corporation

*9 230°C, 2.16 kgf

*10 Random PP MFR = 27 g/10 min (230°C, 2.16 kgf) made by Chisso Corporation

*11 Tuftec H1062 made by Asahi Chemical Industry (95% and more hydrogenated, containing 18% styrene)

[0079]

[TABLE 6]

	(Part by mass)		
	11	12	13
Component(1) (PP) Random PP1 *1	45	--	45
Component(1) Random PP2 *10	--	45	--
Component(2) (TPE)SEBS1 *2	--	--	--
Component(5) H-SBR1 *3	(24)	(24)	(47)
Component(4) SEBR2 *11	--	--	--
Component(3) EOR *5	15	15	--
Paraffin oil *6	(12)	(12)	(8)
Polyethylene *7	(4)	(4)	--
(Lubricant)Amide		0.15	
Silicone oil		0.60	
(Stabilizer) Anti-oxidant		(0.4)	
Photostabilizer		(0.3)	
Organic peroxide *8	0.45	0.45	0.45
MFR (g/10min) *9	170	219	182
Tensile elongation (%) at -35°C	51	385	224
Tensile elongation (%) at 23°C	675	558	500
Tensile elongation (%) at 80°C	451	100	546
Tensile elongation (%) at 120°C	20	70	80
Blushing	0	0	0
Sheet formability	0	0	0
Melted state of reverse face	0	0	0

*1 Random PP, MFR = 27 g/10 min (230°C, 2.16 kgf), made by Chisso Corporation

*2 Hydrogenated block copolymer Tuftec L-515 made by Asahi Chemical Industry (95% and more hydrogenated, containing 12% styrene, 60 mol% and more 1,2 bonding)

*3 DYNARON 2320P (hydrogenated random copolymer) made by JSR (95% and more hydrogenated, containing 10% styrene, 60 mol% and more 1,2 bonding)

*5 Ethylene octene copolymer EG8407 made by DuPont Dow

*6 Paraffin oil

*7 Polyethylene (LLDPE)

*8 Perhexa 25B-40 made by NOF Corporation

*9 230°C, 2.16 kgf

*10 Random PP MFR = 27 g/10 min (230°C, 2.16 kgf) made by Chisso Corporation

[0080]

[TABLE 7]

	COMPARATIVE EXAMPLE				(Part by mass)
	14	15	16	17	
Component(1) (PP) Random PP1 *1	45	50	45	45	
Component(4) (TPE) SEBR3 *12	(24)	(35)	--	--	
Component(4) SEBR4 *13	--	--	(24)	--	
Component(3) EPR *14	--	--	--	(24)	
Component(3) EOR *5	15	15	15	15	
Paraffin oil *6	(12)	--	(12)	(12)	
Polyethylene *7	(4)	--	(4)	(4)	
(Lubricant)Amide		0.15			
Silicone oil		0.60			
(Stabilizer) Anti-oxidant		(0.4)			
Photostabilizer		(0.3)			
Organic peroxide *8	0.45	0.45	0.45	0.45	
MFR (g/10min) *9	200	80	40	--	
Tensile elongation (%) at 23°C	20	30	non-sheet	non-sheet	
Blushing	×	×	--	--	
Sheet formability	Δ	Δ	xx	xx	
Melted state of reverse face	Δ	Δ	xx	xx	

*1 Random PP, MFR = 27 g/10 min (230°C, 2.16 kgf), made by Chisso Corporation

*5 Ethylene octene copolymer EG8407 made by DuPont Dow

*6 Paraffin oil

*8 Perhexa 25B-40 made by NOF Corporation

*9 230°C, 2.16 kgf

*12 Tuftec H1052 made by Asahi Chemical Industry

(95% and more hydrogenated, containing 20% styrene)

*13 KRATON G1650 made by Shell Chemicals

(95% and more hydrogenated, containing 29% styrene)

*14 EP02P made by JSR

[0081]

As a result, the pellets of EXAMPLES 8 to 19 had MFRs of 10 g/10 min and more, showing sufficient melt flowability and sheet formability. The reverse faces of the sheets also uniformly melted and no shrinkage thereof was observed. The tensile elongations were 100% and more at measuring ambient temperatures of -35 to 120°C, showing lower property variation arising from temperature changes. Hence, the compositions can be used for skins of covers of airbag storage boxes.

[0082]

In contrast, while the pellets of COMPARATIVE EXAMPLES 11 to 13 had MFRs of 10 g/10 min and more, showing sufficient melt flowability and sheet formability and no shrinkage, the tensile elongations thereof were 100% and less at a measuring ambient temperature of 120°C. In addition, COMPARATIVE EXAMPLE 11 showed the tensile elongation of 100% or less even at a measuring ambient temperature of -35°C. These compositions are not suitable to be used for skins of covers of airbag storage boxes.

[0083]

COMPARATIVE EXAMPLES 14 to 17 showed poor sheet formability even though they had MFRs of 10 g/10 min and more. Shrinkage and irregularity caused by ununiformly melting were observed in the reverse faces. Further, these

sheets had pinholes and underfills caused by melt deficiency, and hence these compositions are not suitable to be used as thermoplastic elastomers for slush molding.

[0084]

EXAMPLES 20 to 22

The components were kneaded twice with the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel). First, as shown in the table, dry-blended were a propylene- α -olefin copolymer, an olefin resin, an ethylene octene copolymer (EOR), an organic peroxide, and a lubricant with a tumbler. Supplied from the material supplying hopper of the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel), each dry-blended mixture was kneaded at 230°C and 100 rpm with a process oil infused through the vent port, subsequently extruded and formed a pellet. Then, dry-blended in a tumbler were an elastomer, a polyethylene resin, and stabilizers, which are shown in TABLE 8, subsequently supplied to the pellet formed by the first kneading from the material supplying hopper of the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel) and kneaded at 230°C and 300 rpm. Each mixture was extruded and formed a pellet. The parenthetic materials in the tables are substances added at the second kneading.

Immersed in liquid nitrogen, the pellets formed according to the above were pulverized in the turbo mill, T250-4J (made by TURBO KOGYO), subsequently sifted through a

1000 μm -sieve to select the substance that passed through the sieve.

[0085]

Then, the above-described powdery compositions each were formed into skin 0.8 mm thick by slush molding in the same manner as EXAMPLE 1.

[0086]

Evaluated, as the same manner as EXAMPLE 1, were each melt viscosity of the above-described pellet, pinhole in the face of the sheet formed by slush molding, melted state of the reverse face of the sheet, the tensile property of the skin, and blushing arising from folding a sheet. The results are together shown in TABLE 8.

[0087]

The pinholes were evaluated in terms of the size and the number thereof by visually watching the sheet faces. "O" is marked in the table for each favorable sheet. "xx" is marked for each non-uniform sheet for which the evaluation is impossible because of a large amount of shrinkage. "x" or " Δ " is marked depending on the degree of the pinholes.

[0088]

[TABLE 8]

	EXAMPLE	(Part by mass)		
		20	21	22
Component(1) Polypropylene-ethylene copolymer	CS-3650 *1	--	45	--
	PS-4918 *2	50	--	45
Component(5)	H-SBR *3	--	--	(14)
Component(2)	1·2-SEB *4	35	(24)	(10)
Component(3)	EOR *5	15	15	15
Paraffin oil		--	(12)	(12)
Polyethylene		--	(4)	(4)
Amide-containing lubricant		0.15	0.15	0.15
Silicone oil M·B		0.6	0.6	0.6
Phenolic anti-oxidant	*6	0.2	(0.2)	(0.2)
Phosphorous anti-oxidant		0.2	(0.2)	(0.2)
Ultraviolet absorber		0.15	(0.15)	(0.15)
Photostabilizer HALS		0.15	(0.15)	(0.15)
Organic peroxide	*7	--	0.45	0.45
MFR (g/10min)	*8	73	210	205
Tensile elongation (%)		480	585	525
Tensile strength (MPa)		6.8	6.7	6.6
Fold blushing		O	O	O
Sheet face pinhole		O	O	O
Melted state of reverse face		Δ	O	O

*1 Propylene-ethylene copolymer (mp = 131°C) made by Chisso Corporation

*2 Propylene-ethylene copolymer (mp = 135°C) made by Chisso Corporation

*3 DYNARON H-2320P made by JSR

*4 Tuftec L-515 made by Asahi Chemical Industry

*5 Ethylene-octene copolymer made by DuPont Dow

*6 Masterbatch containing 50% silicone made by Dow Toray

*7 Perhexa 25B-40 made by NOF Corporation

*8 Measurement condition: 230°C, 2.16 kgf

[0089]

As a result, the pellets of EXAMPLES 20 to 22 had MFRs of 10 g/10 min and more, showing sufficient melt flowability and favorable sheet formability. The reverse faces of the sheets also uniformly melted, and no shrinkage thereof was observed.

[0090]

[Effects of the invention]

As described above, the invention described in each Claim of this application provides favorably compatible thermoplastic elastomer compositions and powders for slush molding. The compositions and powders have melt flow rates of 10 g/10 min and more, showing sufficient melt flowability and favorable sheet formability. Also, the skins obtained by slush-molding the compositions or the powders which were uniformly melted even in the reserve surface thereof have no shrinkage, high transparency, high physical property values, and good appearance owing to the resistance to blushing at folding the skins. Further, the skins have the advantage of less property variation arising from temperature changes.

[Name of Document] ABSTRACT

[Abstract]

[Object] To provide a highly sheet-formable thermoplastic elastomer for slush molding and a highly transparent and flexible skin formed therewith having high physical property values and resistance to blushing caused by folding.

[Solving Means] Solving means is in the thermoplastic elastomer composition for a powder material used for slush molding, comprising:(1) 100 parts by mass of a Polypropylene resin; and (2) 20 to 500 parts by mass of a hydrogenated block copolymer, comprising at least one polymer block A of which the primary component is an vinyl aromatic hydrocarbon monomer unit and at least one polymer block B of which the primary component is a hydrogenated butadiene monomer unit. The copolymer block B has a hydrogenated rate of 90% or more. The content of the vinyl aromatic hydrocarbon in the hydrogenated block copolymer is more than 5 mass% and less than 25 mass%. The polymer block B before the hydrogenation contains 62 mol% 1,2 bonds on average. The melt flow rate (MFR) of the resulting composition is 10 g/10 min or more at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[Selected Figure] Nothing

C E R T I F I C A T I O N

I,

Kijuro Tanida

of No.4-129-404, naka 1-chome, kouyou-cho, Higashinadaku, kobe,
Hyogo, Japan hereby certify that I am the translator of the certified
official copy of the documents in respect of an application for
a patent application filed in Japan on June 26, 2001, application
No. 192147/2001, and of the official certificate attached thereto,
and certify that the following is a true and correct translation to
the best of my knowledge and belief.

Kijuro Tanida
(Kijuro Tanida)

Date this 10 day of December, 2001